Chinoide und teilchinoide Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1909

von

Angelo Knorr

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1909.

Chinoide und teilchinoide Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1909

von

Angelo Knorr

aus München.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1909.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548322_0099

Dem Andenken meines Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. Schlenk, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

		Seite
Einleitung		1
I. Teil.	Chinoide Derivate des Biphenyls	2
	Chlorimide. Theoretisches	5
	Experimentelles	11
	Anhang. Halogensubstituierte Benzidine und Tolidine.	
	Theoretisches	21
	Experimentelles	24
II. Teil.	Teilchinoide Derivate des Benzols und Biphenyls . . .	31
	1a. Teilchinoide Imoniumsalze der Benzidinreihe.	
	Theoretisches	32
	Experimentelles	38
	1b. Teilchinoide Basen	44
	2. Additionsprodukte von p-Diaminen an Chinone . . .	46
	3. Chinhydronester	56
	4. Additionsprodukte von p-Diaminen an Fluorenon . .	56
	Zur Konstitutionsfrage der chinhydronartigen Verbindungen .	58
	Anhang. Über das Cörulignon	76

Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ursprünglich die Darstellung von Chinonchlorimiden und Chinoniminen der Biphenylreihe. Im Verlaufe dieser Untersuchung wurden bei der Bildung der Chinonchlorimide teilchinoide Zwischenprodukte gefunden, die durch Willstätters an ähnliche Verbindungen geknüpfte, theoretische Erörterungen besonders interessierten. Dieselben wurden daher näher untersucht, auch wurde dann überhaupt über verwandte teilchinoide Verbindungen gearbeitet.

Die Arbeit gliedert sich demnach in zwei Teile:

1. Chinoide Derivate des Biphenyls.
2. Teilchinoide Derivate des Benzols und Biphenyls.

I. Teil.

Chinoide Derivate des Biphenyls.

Chinone, die sich vom Biphenyl ableiten, sind zum Teil bereits seit langer Zeit bekannt. Liebermann zeigte schon 1872, dafs ein „Cörulignon" genannter Körper, der bei der Oxydation von Destillationsprodukten des Holzes mit Chromsäuregemisch entsteht, ein Tetramethoxydiphenochinon ist. Später wurde noch eine ganze Reihe solcher Biphenylabkömmlinge dargestellt und beschrieben; da die einschlägige Literatur sehr verstreut ist, möge hier eine Zusammenstellung sämtlicher bekannt gewordener Verbindungen aus der Klasse des Diphenochinons Platz finden; es wurden beschrieben:

Diphenochinon[1]), o,o-Tetramethyldiphenochinon[2]), o,o-Tetramethoxydiphenochinon[3]), o,o-Tetraäthoxydiphenochinon[4]) ,o,o-Trimethoxymonooxydiphenochinon[5]), Dimethoxydioxydiphenochinon[6]), o,o-Tetraoxydiphenochinon[7]), Tetrachlor-[8]), Tetra-

1) Willstätter und Kalb, Ber. 38, 1232 (1905).

2) Auwers und Markovits, Ber. 38, 226 (1905).

3) Reichenbach, Berzelius' Jahresbericht 15, 408 (1835/36); Liebermann, Ber. 5, 746 (1872); Ber. 6, 38 (1873); Ann. 169, 221 (1873); Ber. 8, 69 (1875); C. Marx, Wagners Jahresber. 1872, 827; Württembergisches Gewerbeblatt Nr. 8, 85 (1874); A. W. Hofmann, Ber. 8, 66 (1875); Ber. 11, 329 (1878); Herzig und Pollak M. 25, 504 (1904).

4) A. W. Hofmann, Ber. 11, 801 (1878).

5) Liebermann, Ann. 169, 247 (1873).

6) Liebermann, ibid.

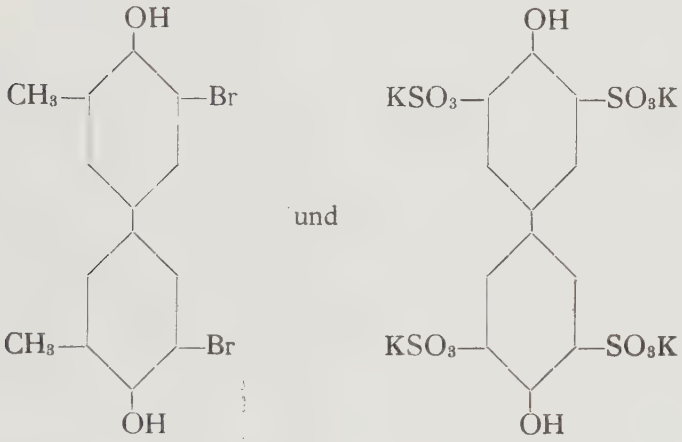
7) Liebermann, Ber. 9, 1887, Fufsnote (1876).

8) Magatti, Ber. 13, 225 (1880).

brom-[9]), Tetrajoddiphenochinon[10]), Tetraacetamidodioxydiphenochinon[11]).

Ferner hat Liebermann[12]) noch eine Reihe von Diphenochinonen erhalten, die aus Cörulignon beim Ersatz zweier Methoxyle durch zwei Reste primärer aromatischer Amine entstehen. Das einfachste Glied der Reihe, das Dianilidodimethoxydiphenochinon, nannte er Lignonblau, die ganze Gruppe Lignonfarbstoffe.

Moir[13]) erhielt durch Oxydation der Diphenole



cörulignonartige Substanzen von graphitähnlichem grünen Glanz, die jedoch möglicherweise Chinhydrone sind.

In jüngster Zeit wurde von Hans Meyer[14]) im „Bianthron" ein Zweikernchinon beschrieben, das ein Derivat des Anthracens darstellt, aber auch als substituiertes Diphenochinon aufgefafst werden kann:

---

9) v. Baeyer und Schraube, Ber. 11, 1301 (1878); Ann. 202, 121 (1880); Magatti, Ber. 13, 225 (1880); Moir, Proc. chem. soc. 22, 110 u. C. Bl. 1906, II, 247.

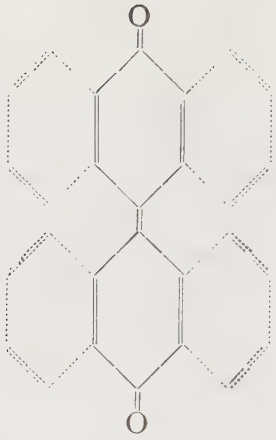
10) Kämmerer und Benzinger, Ber. 11, 557 (1878).

11) Bamberger, Ber. 16, 2402 (1883).

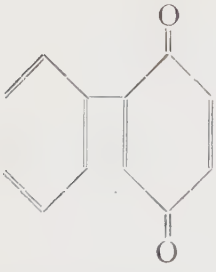
12) Ber. 30, 234 (1897); Ber. 31, 615 (1898).

13) Proc. chem. soc. 22, 110 (1906/07); C. Bl. 1906, II, 247.

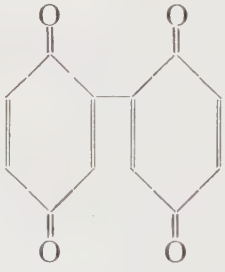
14) Ber. 42, 143 (1909).



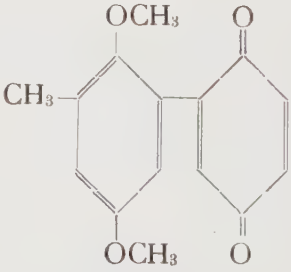
Nietzki[15]) stellte aus dem Hydrotoluchinondimethyläther durch Oxydation mit Bichromat unter Methylabspaltung eine Verbindung her, die er ursprünglich als Dimethoxyditoluchinon auffafste. Das entsprechende äthylierte Chinon wurde von Nölting und Werner beschrieben[16]). Später brachte Nietzki[17]) für diese Körper eine andere Strukturformel in Vorschlag, die sie nicht als eigentliche Diphenochinone von der Natur der aufgezählten Verbindungen, sondern als besondere Art von substituierten Benzochinonen erscheinen läfst, wonach sie in Parallele mit den von Barth und Schreder[18]) und Brunner[19]) beschriebenen Dichinonen zu setzen und vom Phenylbenzochinon[20]) abzuleiten sind:



Phenylbenzochinon



Dichinon



Nietzkis „Dimethoxyditoluchinon".

15) Ber. 11, 1278; Ann. 215, 162 (1882); vergl. Brunner, M. 10, 178.
16) Ber. 23, 3246 (1890).
17) Ber. 31, 1338 (1898).
18) M. 5, 602 (1884).
19) M. 10, 180 (1890)
20) Borsche, Ann. 312, 220, Ber. 32, 2937 (1899); Hill, Ber. 33, 1242 (1900); Fichter und Sulzberger, Ber. 37, 878 (1904).

Während somit eigentliche Chinone der Biphenylreihe in gröfserer Zahl bekannt und mannigfach untersucht sind, beschränkten sich bis jetzt unsere Kenntnisse anderer chinoider Biphenylderivate auf die von Willstätter und Kalb[21]) aufgefundenen N,N'-alkylierten Imoniumsalze. Diphenochinonimin und -Diimin selbst sind noch nicht bekannt; zwar erhielten Willstätter und Kalb bei gelinder Oxydation von Benzidin Lösungen, in denen die Gegenwart des Diimins durch Farbenreaktionen nachweisbar war, allein seine Isolierung scheiterte daran, dafs es sich ungemein leicht zu Aminoazokörpern polymerisiert.

Die spärliche Bebauung des Gebietes liefs die Untersuchung weiterer chinoider Derivate, die als Abkömmlinge des Diphenochinonimins zu betrachten sind, als wünschenswert erscheinen. Insbesondere boten die Chinonchlorimide manches Interesse, einmal wegen der Vergleichung mit den entsprechenden Verbindungen der Benzolreihe, andrerseits wegen ihrer nahen Beziehungen zum freien Diphenochinondiimin, die es als möglich erscheinen liefsen, diesen schwer zugänglichen Körper von dem entsprechenden Chlorimid aus zu gewinnen. Die angestellten Versuche hatten jedoch nur in bezug auf die Darstellung der Chlorimide Erfolg, die freien Imine waren nicht erhältlich.

Chlorimide.

Nach einer altbekannten Reaktion, die schon von Zinin[22]), dem Entdecker des Benzidins, angeführt und später von Schultz[23]) und Wald[24]) als bequemer Nachweis für Benzidin benützt wurde, entsteht bei der Einwirkung von Chlor oder Hypochlorit auf salzsaure Benzidinlösung ein äufserst voluminöser rotbrauner, amorpher Niederschlag. A. Claus und E. Risler[25]) haben die Natur desselben aufzuklären versucht, doch entspricht ihre auf Grund der Analyse von zweifellos unreinen Substanzen aufgestellte Formel $C_{12}H_7ON_2Cl_3$ nicht der wirklichen Zusammensetzung des rotbraunen Körpers.

Eingehende von mir angestellte Versuche führten nun zu der Erkenntnis, dafs das Endprodukt der Einwirkung von freiem Chlor

---

21) Ber. 38, 1238 (1905); Ber. 39, 3474 (1906).
22) J. f. pr. Ch. (I) 36, 98 (1845).
23) Ann. 174, 226 (1874).
24) Ber. 10, 139 (1877); vergl. a. Struve, Ber. 10, 76.
25) Ber. 14, 82 (1881).

oder von Hypochlorit auf salzsaure Benzidinlösung das Diphenochinondichlordiimid ist:

Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2 + 3NaOCl + 6HCl =$$

$$ClN : C_6H_4 : C_6H_4 : NCl + 3NaCl + 4HCl + 3H_2O.$$

Versetzt man eine salzsaure Lösung der Diamidobase nur mit einem Tropfen Hypochlorit, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau, ohne daſs Ausscheidung eines Niederschlags eintritt. Claus und Risler haben dieselbe Erscheinung beobachtet, sich jedoch vergeblich bemüht, die diese Färbungen bedingenden Verbindungen zu isolieren. Willstätter[26]) sprach die Vermutung bereits aus, daſs die blauen Färbungen bei der Oxydation von Benzidin auf chinhydronartige Körper zurückzuführen seien, und in der Tat gelang es mir, hiefür die Beweise zu erbringen (siehe darüber II. Teil, S. 32).

Die Reaktion zwischen Chlor und Benzidin vermag schlieſslich noch einen anderen Weg zu gehen, indem die Substitution statt am Stickstoff im Kern erfolgt, worüber an späterer Stelle eingehend berichtet wird (I. Teil, Anhang S. 21).

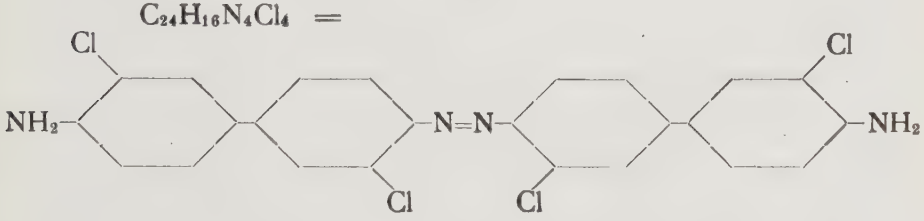
Bei der weitgehenden Analogie von p-Phenylendiamin und Benzidin war die Bildung von Diphenochinondichlordiimid durch Einwirkung von genügend Hypochlorit auf verdünnte salzsaure Benzidinlösungen von vornherein zu erwarten. Den Beweis dafür, daſs das Produkt dieser Reaktion tatsächlich die gesuchte Verbindung ist, liefern, abgesehen von den erhaltenen Analysenwerten, zwei Eigenschaften des Körpers, die ihn als chinoid charakterisieren:

1. Er zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung,
2. er läſst sich durch geeignete Reduktionsmittel glatt in Benzidin zurückverwandeln.

---

26) Ber. 39, 3477; Ber. 41, 1463.

Claus und Risler fanden bereits, dafs bei Einwirkung von Zink oder Zinn und Salzsäure, von Natriumamalgam oder alkoholischer Lösung von Schwefelammonium farblose Verbindungen entstehen, ihre hierüber in Aussicht gestellte Untersuchung ist jedoch unterblieben. Meine Reduktionsversuche, die am besten mit salzsaurer Zinnchlorürlösung gelangen, ergaben, dafs aus dem chlorhaltigen roten Körper durch Reduktion eine halogenfreie Base entsteht, die als Benzidin charakterisiert werden konnte. Damit war erwiesen, dafs das Halogen sich nicht im Kern des roten Produkts befinden konnte; es wäre ja immerhin möglich gewesen, dafs bei der Reaktion ein chlorierter Aminoazokörper[27]) entstanden wäre mit der verdoppelten Formel des Dichlordiimids:



Diese Substanz aber müfste bei der Reduktion ein Dichlorbenzidin, nicht aber Benzidin selbst, liefern. Im übrigen spricht auch die Eigenschaft des Produkts, zu verpuffen, gegen obige Annahme, da Aminoazokörper dies nicht tun.

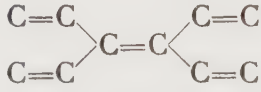
Die Gründe, weshalb Claus und Risler bei ihrer Untersuchung nicht zum richtigen Resultat kamen, liegen wohl grofsenteils an der Empfindlichkeit des Chlorimids, das durch überschüssiges Chlor leicht Kernchlorierung erleidet und in feuchtem Zustand sehr unbeständig ist, so dafs es rasch unter Schwarzwerden der Zersetzung anheimfällt. Auch trocken ist die Substanz nicht völlig haltbar, sondern verliert, wenn auch sehr langsam, etwas Chlor; gleichzeitig entsteht auf der Oberfläche des Pulvers ein weifslicher Anflug.

Da es anfangs durchaus nicht gelingen wollte, durch Umlösen das Produkt in kristallisierter Form zu erhalten, führte ich die Untersuchung zunächst mit der amorphen Substanz durch. Nachträglich fand ich im Xylol ein Lösungsmittel, das wenigstens ermöglicht, die

---

27) Ein derartiger Reaktionsverlauf entspräche der Polymerisation des Diphenochinondiimins zum Diaminoazobiphenyl.

Verbindung in ganz kleinen Mengen kristallisiert zu erhalten; sie bildet so tiefrote, mikroskopische Nadeln. Da das Chinondichlordiimid der Benzolreihe von der Formel $ClN:C_6H_4:NCl$ in festem Zustand farblos ist, so ergibt sich für das Diphenochinondichlordiimid der analogen Struktur $ClN:C_6H_4:C_6H_4:NCl$, dafs es seine starke Färbung dem System gekreuzter Doppelbindungen verdankt, das in ihm enthalten ist:



Als weitere allgemeinere Folgerung kann daraus der Schlufs gezogen werden, dafs sämtliche chinoide Derivate des Biphenyls[29]), z. B. auch das Diphenochinondiimin, tief gefärbt sein müssen.

Diphenochinondichlordiimid und seine Homologen sind viel labiler wie die Chlorimide der Benzolreihe. Wie das p-Diphenochinon, das in seinem Verhalten auch mehr an das o- als an das p-Benzochinon erinnert, sind sie unbeständig gegen hydroxylhaltige Lösungsmittel und gegen Alkalien. Infolge seiner Empfindlichkeit zeigt das Dichlordiimid keine Neigung, durch Austausch des Halogens neue Verbindungen einzugehen, sondern fällt bei derartigen Versuchen völliger Zersetzung anheim. Es ist daher nicht möglich, von ihm aus zu Verbindungen der Isorosindulinreihe zu gelangen, wie sie Nietzki und Otto[30]) aus dem Benzochinondichlordiimid z. B. mit Phenyl-β-Naphtylamin erhalten haben. Auch die gemäfsigte Reduktion des Dichlordiimids mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung, der Weg, den Willstätter und Mayer[31]) zur Gewinnung des Benzochinondiimins einschlugen, erwies sich als undurchführbar.

Die Einwirkung von Hypochlorit auf salzsaures p-Amido-p'-oxybiphenyl mufste zum Diphenochinonmonochlorimid

---

28) In diesem Kohlenstoffskelett kehrt zweimal die Anordnung der Doppelbindungen wieder, die nach Thiele (Ber. 33, 666, Ber. 37, 1463, vergl. a. Staudinger, Ber. 41, 1355) die Färbung der Fulvene und des p-Xylylens hervorruft.

29) gemeint sind die Zweikernchinone.

30) Ber. 21, 1598; vergl. a. Fischer und Hepp, Ber. 29, 2752.

31) Ber. 37, 1494; Ber. 37, 4605; Ber. 38, 2244.

nach folgender Gleichung führen:

$$NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . OH + 2NaOCl + 4HCl =$$

$$ClN : C_6H_4 : C_6H_4 : O + 2NaCl + 3HCl + 2H_2O.$$

Meine Beobachtungen lassen über den Verlauf der Reaktion in diesem Sinne keinen Zweifel, wenn es auch infolge der grofsen Zersetzlichkeit der Verbindung und ihres absoluten Mangels an Kristallisationsvermögen nicht gelang, sie vollkommen analysenrein zu erhalten. Der Körper ist ungemein empfindlich gegen Wasser und kann, da er aus wäfsriger Lösung gefällt werden mufs, nur durch rascheste Befreiung von demselben in einigermafsen haltbare Form gebracht werden. Andernfalls verwandelt er sich in schwarze amorphe Produkte, die denen aus dem Dichlordiimid im Aussehen gleichen. Kurz nach der Fällung zeigt die Substanz in wäfsriger Suspension rötlichbraune Farbe; im trockenen Zustand wird sie infolge eintretender partieller Zersetzung gelbbraun.

Ich habe die Hypochloritreaktion auch auf substituierte Benzidine übertragen und gefunden, dafs sie allgemeiner Anwendung fähig ist, wenn die betreffende Diamidoverbindung in wäfsriger Salzsäure sich löst, dagegen ausbleibt, wenn infolge verminderter Basizität das Biphenylderivat säureunlöslich geworden ist. Solche Verbindungen, die durch Einführung negativer Reste nahezu völlig ihre basischen Eigenschaften verloren haben, sind die Tetrahalogenbenzidine und Dinitrobenzidine. Auch bei den dihalogensubstituierten Tolidinen ist die Chlorimidbildung bereits sehr erschwert.

Merkwürdig ist ein Unterschied zwischen den o- und m-Substitutionsprodukten des Benzidins in ihrem Verhalten gegen Hypochlorit. Während nämlich erstere ganz wie Benzidin selbst mit Hypochloritlösung nach vorübergehender Blaufärbung rotbraune Fällungen geben, entstehen aus den m-Derivaten ohne intermediäre Farbenerscheinungen nur hellere, gelbbraune Produkte, die zwar zweifellos auch Dichlordiimide sind, jedoch in ihrer Unbeständigkeit dem Monochlorimid gleichen. Die Substitution in m-Stellung statt in o-Stellung wirkt also auch hier wie bei allen gefärbten Benz-

idinderivaten, gleichviel ob dieselben benzoid oder chinoid sind, farbaufhellend: o,o'-Ditoluchinondichlordiimid und o,o'-Dinitrobenzidin sind rot, die entsprechenden m-Verbindungen gelb.

Auch auf die Beständigkeit hat geeignete Substitution bei den chinoiden Biphenylderivaten merklichen Einfluſs; wie das Tetramethyldiphenochinon wesentlich haltbarer ist als das nichtsubstituierte Diphenochinon, so wird auch das Dichlordiimidmolekül durch Einführung von Methylgruppen in o-Stellung zu den NCl-Gruppen stabilisiert. Das o,o'-Ditoluchinondichlordiimid, im Aussehen dem Diphenochinondichlordiimid völlig gleich, zeigt wesentlich angenehmere Eigenschaften als dieses, insbesondere ist es kristallisationsfähiger.

Wesentlich unbeständiger sind dagegen wieder die Chlorimide aus o,o'-Dianisidin und Diamidofluoren. Letzteres hatte bereits Schultz[32]) unter den Händen, ohne es näher zu untersuchen oder seinen Charakter zu erkennen. Etwas haltbarer ist das Chlorimid aus der o,o'-Benzidindicarbonsäure, das allerdings nicht ganz rein zu gewinnen ist, da sehr leicht Kernchlorierung eintritt. Dieser Körper ist von einigem Interesse, da er das erste bekannte Chinonchlorimid ist, welches sich von einer Carbonsäure ableitet. Bis jetzt war von Chlorimiden, welche einen Säurerest tragen, nur die Chinonchlorimidsulfosäure in Lösung erhalten worden[33]). Chinonchlorimidcarbonsäure oder Chinoncarbonsäure darzustellen, ist dagegen nicht gelungen. Die Hydrochinoncarbonsäure spaltet nämlich schon beim Erwärmen mit Eisenchlorid Kohlensäure ab und liefert Chinon[34]). Doch hat man die Pseudokumochinoncarbonsäure, das Durylsäurechinon, isolieren können[35]). Die Diphenochinondichlordiimiddicarbonsäure zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Chlorimide, sie läfst sich in noch feuchtem Zustand reduzieren und verpufft lebhaft beim Erhitzen. Als Carbonsäure löst sie sich mit roter Farbe in Natronlauge, Säuren fällen aus der frisch bereiteten Lösung amorphe braunrote Flocken.

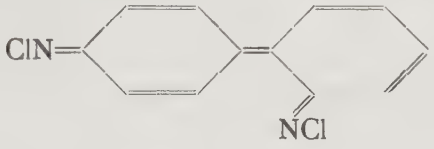
Die entsprechende m-substituierte Verbindung fällt als hellgelber Niederschlag beim Versetzen der salzsauren Lösung von m,m'-Benzidindicarbonsäure mit Hypochlorit aus und ist sehr zersetzlich. Von

---

32) Ann. 203, 101.
33) Hirsch, Ber. 20, 1569.
34) Brunner, M. 2, 464.
35) Nef, Ber. 18, 3496.

weiteren Verbindungen, die sicherlich als Chinonchlorimide aufzufassen sind, sind noch die rostbraune Substanz aus Monoacetylbenzidin[36]) und der gelbbraune Körper aus m,m'-Dichlor-o-o'-Tolidin[37]), die man daraus bei der Behandlung mit Chlorwasser oder Hypochlorit erhält, zu nennen.

Interessant ist, dafs auch Diphenylin nach Schultz[38]) eine derartige braunrote Fällung gibt. Besitzt diese gefärbte Substanz die Konstitution



was ich aus Mangel an genügend Ausgangsmaterial nicht zur Entscheidung bringen konnte, so läge in ihr der erste Vertreter von o,p'-chinoiden Verbindungen der Biphenylreihe vor[39]). Auch Benzidinsulfon gibt ein intensiv rotes Chlorimid.

Experimentelles.

Diphenochinondichlordiimid.

10 g Benzidin werden in verdünnter Salzsäure (30 ccm konzentrierte Säure und 1 Liter Wasser) gelöst. Die filtrierte Lösung verdünnt man auf das Volumen von 5 Liter und versetzt sie bei Zimmertemperatur unter ständigem Umrühren mit der berechneten Menge stark verdünnter Natriumhypochloritlösung[40]) (3 Mol. NaOCl auf

---

36) Schultz, Ann. 207, 333.

37) Cohn, M. 22, 491.

38) Schultz, Ann. 207, 355.

39) Dies ist in der Tat der Fall, wie neuere Untersuchungen von Schlenk und Keller (Ann. 368, 271) ergeben haben. Auch o,o'-Diamidobiphenyl liefert nach ihnen ein derartiges Chlorimid, das erste bekannt gewordene o,o'-Chinon des Biphenyls.

40) Darstellung der Hypochloritlösung nach Raschig (Ber. 40, 4586).

1 Mol. $NH_2 . C_{12}H_8 . NH_2$). Enthält die Hypochloritlösung viel freies Alkali, so sorgt man durch gleichzeitigen Zusatz von verdünnter Salzsäure dafür, dafs die Flüssigkeit während der Reaktion stets sauer bleibt. Die Benzidinlösung wird beim Zusatz des Hypochlorits zuerst vorübergehend blaugrün. Bei weiterem Zusatz scheidet sich eine schmutzigbraune Substanz aus, die, sobald die berechnete Menge Hypochlorit zugefügt ist, blutrot wird. Man läfst den flockigen Niederschlag absitzen und wäscht ihn durch drei- bis viermaliges Dekantieren mit viel Wasser (jedesmal etwa 5 Liter) gut aus. Dann saugt man ihn auf einer grofsen Nutsche ab und wäscht noch einmal mit Wasser nach. Der vom gehärteten Filter sich leicht ablösende Niederschlag wird nun in einem Schälchen sorgfältig mit Alkohol verrieben und hierauf wieder abgesaugt; man wiederholt diese Behandlungsweise noch einmal mit Alkohol und schliefslich mit Äther und trocknet dann rasch im Vakuumexsikkator. Da die Verbindung in Alkohol und in Äther nicht unlöslich ist, erleidet man bei diesem Verfahren allerdings Substanzverluste. Es gelang aber nicht, den Körper auf andere Weise rasch genug vom anhaftenden Wasser, welches schnelle Zersetzung herbeiführt, vollkommen zu befreien[41]).

Geht man von reinem Benzidin aus, so ist das erhaltene Produkt analysenrein.

I. 0,2582 g gaben 0,5400 CO_2 und 0,0840 H_2O,
0,2766 g gaben 28,0 ccm N (15° und 710 mm).
II. 0,2331 g gaben 0,4873 CO_2 und 0,0728 H_2O,
0,1968 g gaben 20,2 ccm N (15° und 710 mm),
0,2383 g gaben 0,2730 AgCl.
III. 0,1513 g gaben 0,3171 CO_2 und 0,0475 H_2O,
0,2383 g gaben 0,2730 AgCl.

Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl_2$:		Gef.:	
	I.	II.	III.
C 57,37	57,04	57,02	57,16
H 3,19	3,61	3,47	3,49
N 11,16	11,12	11,21	—
Cl 28,28	—	28,30	28,33.

41) Um die Befreiung vom Wasser noch zu beschleunigen, ist es zweckmäfsig, den Niederschlag nach dem Abnutschen zwischen gehärtetem Filtrierpapier in einer Presse gründlich auszupressen.

Die Verbindung ist, wie viele Biphenylderivate[42]), sehr schwer verbrennlich, so dafs nur die Verbrennung mit gepulvertem Bleichromat für den Kohlenstoffgehalt befriedigende Resultate lieferte. Verwendet man bei der Darstellung der Substanz einen wesentlichen Überschufs von Natriumhypochlorit, so liefert das entstehende Produkt zu hohe Analysenwerte für das Chlor, was auf den Eintritt von Halogen in den Kern zurückzuführen ist.

Das Diphenochinondichlordiimid ist im trockenen Zustand fein zerrieben ein satt rotbraunes amorphes Pulver, das durch Pressen mit einem Pistill oft einen metallischen Glanz bekommt. Es verpufft beim Erhitzen über freier Flamme, dabei entwickelt sich ein bräunlich-weifser Rauch und hinterbleibt ein teils blau, teils weifs gefärbter Beschlag neben amorphen schwarzen Massen. Bei raschem Erhitzen tritt die explosionsartige Zersetzung im Schmelzpunktröhrchen gegen 135° ein. In Wasser ist die Substanz völlig unlöslich, wird aber durch dasselbe ziemlich rasch in dunkel gefärbte amorphe Körper umgewandelt. Alle gewöhnlich benützten organischen Lösungsmittel nehmen geringe Mengen der Substanz mit gelber bis roter Farbe auf, die Lösungen in Alkoholen, Aceton, Essigester zersetzen sich aber rasch, besonders beim Erwärmen. Das Kristallisationsvermögen der Verbindung ist sehr gering; Claus und Risler konnten den Körper überhaupt nicht kristallisiert erhalten. Beim Eindunsten der gelbroten Chloroform-, Tetrachlorkohlenstoff- und Benzollösungen bekam ich zwar geringfügige Mengen undeutlicher roter Kristallfasern, die jedoch stark durch amorphe Beimengungen verunreinigt waren. Einzig aus Xylol konnte ich geringe Mengen kristallisierter Substanz in reinem Zustand erhalten, wenn ich folgendermafsen verfuhr:

Die amorphe, vollständig getrocknete und fein zerriebene Substanz wurde in Portionen von 0,5 g mit ca. 3—5 ccm trockenem Xylol kurz aufgekocht und heifs filtriert; hiebei ging der gröfste Teil in ein unlösliches braunschwarzes Zersetzungsprodukt über, aus den vereinigten Filtraten aber schieden sich beim Erkalten rasch federförmig gruppierte rote Nädelchen ab, die abgesaugt und im Vakuum neben Paraffin getrocknet wurden. Eine Chlorbestimmung ergab ihre vollkommene Reinheit:

---

42) Vergl. z. B. Liebermann, Ann. 169, 225, Bamberger und Hooker, Ann. 229, 152.

0,1582 g gaben 0,1806 AgCl.

Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl_2$:	Gef.:
Cl 28,28	28,24.

Das kristallisierte Dichlordiimid bildet mikroskopische Nadeln, die im durchfallenden Licht rubinrote, im auffallenden blaurote Farbe zeigen; sie dunkeln allmählich nach, wenngleich sie beständiger sind als die amorphe Verbindung. Sie verpuffen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 155 und 160°. Das Diphenochinondichlordiimid ist weder im amorphen noch im kristallisierten Zustand flüchtig, es ist geruchlos, ohne Einwirkung auf die Haut, bläut Guajaktinktur[43]) nicht, auch gibt es mit Benzidinlösungen keine chinhydronartige Verbindung. Der Versuch, es mit ätherischer Salzsäure in Reaktion zu bringen, um so zum Diimin zu gelangen, blieb erfolglos.

Benetzt man die trockene amorphe Substanz mit konzentrieter Schwefelsäure oder Salpetersäure, so tritt augenblicklich explosionsartige Zersetzung ein. Die frisch dargestellte, noch feuchte Substanz dagegen wird von den genannten Säuren mit roter Farbe gelöst. Eisessig und besonders Alkalien zerstören die Verbindung unter Bildung einer ganz unlöslichen schwarzen Masse. Beim Stehen zersetzt sich die amorphe Substanz allmählich, weniger die kristallisierte, unter Abgabe von Chlor, wie durch Gewichtsabnahme, Trübung von salpetersaurer Silbernitratlösung und Bläuung von Jodkalistärkekleisterpapier nachgewiesen werden konnte.

Wichtig für die Aufklärung der Konstitution der Verbindung war ihr Verhalten bei der Reduktion. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, dafs sich der Körper sehr leicht in Benzidin zurückverwandeln läfst Als das geeignetste Reduktionsmittel erwies sich salzsaure Zinnchlorürlösung.

Die Reduktion mit Zinnchlorür wurde so ausgeführt, dafs das frisch dargestellte, noch feuchte Diphenochinondichlordiimid auf dem Wasserbad mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erwärmt wurde, wobei es sich fast ohne Rückstand auflöste. Beim Erkalten schied sich auf Zusatz von viel konzentrierter Salzsäure Benzidinchlorhydrat aus der vorher filtrierten Lösung aus. Durch Kochen mit Sodalösung wurde dieses Chlorhydrat in die Base verwandelt; diese schmolz nach dem

43) Dieses von Schär (Berner Mitteilungen 1867, Nr. 619) mitgeteilte Reagens auf Chinone wurde neuerdings wieder von Willstätter empfohlen.

Umkristallisieren aus Alkohol bei 122° [44]). Sie wurde aufserdem durch die Analyse identifiziert.

0,2144 g gaben 30,7 ccm N (20° und 717 mm).

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$:	Gef.:
N 15,22	15,43.

Die salzsaure Lösung der Base gab mit konzentrierter Schwefelsäure, Bichromat und Hypochlorit die für das Benzidin charakteristischen Fällungen.

Weniger glatt gelingt die Reduktion des Dichlordiimids mit alkoholischem Schwefelammon, mit wäfsriger schwefliger Säure und mit Natriumbisulfit. Bei Anwendung der beiden letztgenannten Reagentien erfolgt ausschliefslich Reduktion zu Benzidin und nicht auch gleichzeitige Bildung von Sulfosäure, wie solche bei der Reduktion von Chinonchlorimiden der Benzolreihe mehrfach beobachtet wurde. Zur Reduktion mit Natriumbisulfit wurde frisch gefälltes, noch feuchtes Dichlordiimid mit überschüssigem Bisulfit mehrere Stunden gekocht, bis die ungelöste Substanz ziemlich hellfarbig geworden war. Dann wurde der abfiltrierte Rückstand mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die daraus freigemachte Base (Verfahren wie bei der Reduktion mit Zinnchlorür) war schwefelfrei, also keine Sulfosäure, sie schmolz bei 123°, gab mit Hypochlorit, konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat in verdünnt salzsaurer Lösung die Benzidinreaktionen. Auch im Filtrat der Reduktionsflüssigkeit konnte keine Sulfosäure nachgewiesen werden.

Diphenochinonmonochlorimid.

2 g des nach Täuber [45]) dargestellten p-Amido-p'-Oxybiphenyls werden in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst. Die filtrierte

---

44) Schmelzpunkt des Benzidins nach Wald 122° (Ber. 10, 139), nach Merz und Strasser 127,5—128° (J. f. pr. Ch. [2], 60, 186), nach Willstätter und Kalb 127—128° (Ber. 38, 1241).

45) Ber. 27, 2628.

Lösung verdünnt man auf das Volumen von 5 Liter und kühlt sie durch Einwerfen von reinem Eis auf 0° ab. Dann gießt man die berechnete Menge stark verdünnter, eisgekühlter Hypochloritlösung (2 Mol. auf 1 Mol. der Base) unter Rühren ein. Die Lösung wird zuerst schmutzigbraun, dann scheidet sich das Monochlorimid als rötlichbrauner Niederschlag ab, der möglichst rasch abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen werden muß. Da das Filtrieren des Niederschlages nur sehr schwierig von statten geht, kann man nie von mehr als 2 g Substanz ausgehen. Um die Substanz in trockenem Zustand zu erhalten, verfährt man nach der für das Diphenochinondichlordiimid gegebenen Vorschrift, verwendet aber an Stelle des Alkohols, der rasche Zersetzung herbeiführen würde, trockenes Aceton. Alle Manipulationen müssen möglichst beschleunigt werden, insbesondere darf man auch den Niederschlag nach der Fällung nicht unter Wasser stehen lassen, da sonst plötzlich völlige Zersetzung eintritt.

I. 0,1492 g gaben 0,3583 CO_2 und 0,0600 H_2O,
0,1490 g gaben 8,8 ccm N (16° und 717 mm).
II. 0,0942 g gaben 5,9 ccm N (19° und 713 mm),
0,1510 g gaben 0,0951 AgCl.

Ber. für $C_{12}H_8ONCl$:	Gef.: I.	II.
C 66,21	65,50	—
H 3,68	4,47	—
N 6,44	6,49	6,73
Cl 16,32	—	15,58.

Beim Einschließen der Substanz mit rauchender Salpetersäure zur Halogenbestimmung ist wegen des explosiven Verhaltens der Verbindung gegenüber dieser Säure einige Vorsicht nötig.

Das trockene Diphenochinonmonochlorimid ist olivbraun; es zersetzt sich kaum weniger schnell als in feuchtem Zustand unter Bildung einer schwarzen humusartigen Masse. In Wasser ist die Verbindung unlöslich; organische Lösungsmittel nehmen geringe Mengen der Substanz mit gelbbrauner Farbe auf; beim Erwärmen mit den Lösungsmitteln zersetzt sich der Körper vollkommen, so daß alle Versuche, ihn umzukristallisieren, mißlangen. Beim Erhitzen im Reagierrohr über freier Flamme verpufft die Substanz unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle und eines blauen Be-

schlags. Explosionsartige Zersetzung tritt auch beim Befeuchten mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure ein.

Salzsaure Zinnchlorürlösung führt, abgesehen von einem geringen unlöslichen Rückstand (Zersetzungsprodukt), frisch dargestelltes Diphenochinonmonochlorimid wieder in Amidooxybiphenyl über, das durch Analyse, Schmelzpunkt (273°), sowie durch die Fähigkeit, mit Hypochlorit wieder braunes Chlorimid zu bilden, identifiziert wurde.

0,1819 g gaben 9,9 ccm N (16° und 725 mm).

Ber. für $C_{12}H_{11}ON.HCl$:	Gef.:
N 6,32	6,05.

Nicht ganz so gut gelingt die Reduktion mittels Natriumbisulfit oder freier schwefliger Säure. Sie geht nur allmählich vor sich, eine Sulfosäure entsteht dabei nicht.

0,3314 g gaben 23,4 ccm N (17° und 717 mm).

Ber. für $C_{12}H_{11}ON$:	Gef.:
N 7,57	7,72.

o,o'-Ditoluchinondichlordiimid.

Die Darstellung der Verbindung geschieht ganz in der für das Diphenochinondichlordiimid beschriebenen Weise. Die dort angegebene Behandlung des Niederschlags mit Alkohol und Äther kann man hier unterlassen und statt dessen die mit Wasser ausgewaschene Substanz auf Tontellern in dünner Schicht rasch trocknen und dann in kleinen Portionen aus heifsem Xylol oder Chloroform umkristallisieren.

0,1241 g gaben 11,6 ccm N (19° und 717 mm).
0,1819 g gaben 0,1876 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$:	Gef.:
N 10,04	10,13
Cl 25,45	25,51.

Statt in salzsaurer Lösung kann man bei der Darstellung der verschiedenen Chlorimide auch in Essigsäure arbeiten. Man löst 5 g des Diamins in ca. 200 ccm 12prozentiger Essigsäure, verdünnt auf 5 Liter, gibt 30 ccm Natriumacetatlösung (1 Mol. in 0,5 Liter) und dann die berechnete Menge Hypochlorit zu. Die Weiterbehandlung des entstehenden Niederschlages erfolgt in der bekannten Weise. Man erhält so aus dem o-Tolidin eine schön rote Fällung, die auch bei Anwendung von etwas überschüssigem Hypochlorit kein Chlor in den Kern aufnimmt.

0,3023 g gaben 0,3123 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$:	Gef.:
Cl 25,45	25,56.

Die nicht umkristallisierte Verbindung verpufft beim Erhitzen zwischen 135 und 142°; der Verpuffungspunkt der Kristalle liegt höher (bei ca. 163°). In Alkohol löst sich der Körper ein wenig mit gelblichroter, in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit roter Farbe. Als Kristallisationsmittel sind geeignet heifses Aceton, Ligroin, Chloroform und besonders Xylol. Merkwürdigerweise geht in diese Lösungsmittel die Substanz nicht vollständig, es hinterbleibt ein roter, amorpher Rückstand, der jedoch ebenfalls die Reaktionen des Ditoluchinondichlordiimids zeigt. Auch seine Analyse ergibt diese Zusammensetzung[46]):

46) Es liegt hier zweifellos ein Polymeres vor; es sei jedoch darauf hingewiesen, dafs im Gegensatz zum Diphenochinondichlordiimid beim Ditoluchinondichlordiimid zwei stereoisomere Formen möglich sind, nämlich entsprechend der cis- und trans-Isomerie bei der Fumar- und Maleinsäure die beiden Zustände:

Experimentell konnten zwei solche Formen nicht gefunden werden. Es wurde im Anschlufs hieran das Ditoluchinon nach der Methode von Willstätter und Kalb für Diphenochinon aus oo'-Dikresol mit Bleisuperoxyd in Benzollösung dargestellt, um hier eventuell zwei Formen feststellen zu können, was jedoch auch nicht gelang. Das Chinon bildet schöne rote chromsäureähnliche Nadeln. Beim Erhitzen verwandeln sie sich, ohne zu verpuffen, in eine schwarze amorphe Masse. Sie sind leicht zu Dikresol reduzierbar.

0,1642 g gaben 0,4771 CO_2 und 0,0883 H_2O.

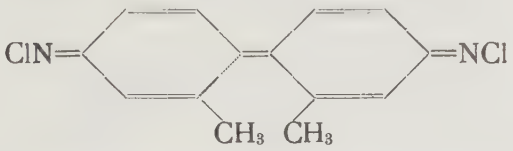
Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$:	Gef.:
C 79,25	79,25
H 5,66	5,97

0,2534 g gaben 0,2569 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$:	Gef.:
Cl 25,45	25,08.

Die Kristalle bilden schön rote, allmählich etwas nachdunkelnde Büschel, die ziemlich beständig sind. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit sind sie aufser mit Reduktionsmitteln nicht in Reaktion zu bringen. Salzsaures Zinnchlorür, ätherische Zinnchlorürlösung, alkoholisches Schwefelammon und Bisulfit reduzieren zu o-Tolidin. Aus diesen entfärbten Lösungen fällt auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure das schwer lösliche Tolidinsulfat aus. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Ditoluchinondichlordiimid mit schön roter Farbe löslich, mit konzentrierter Salpetersäure verpufft es.

m,m'-Ditoluchinondichlordiimid.



Versetzt man eine eisgekühlte Lösung von m-Tolidin[47]) in verdünnter Salzsäure mit der berechneten Menge Hypochlorit, so scheidet sich ein braungelber, amorpher Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist. Die Weiterbehandlung geschieht ganz wie beim Diphenochinondichlordiimid. Die trockene Substanz ist hellbraungelb, jedoch schwärzt sie sich rasch unter Zersetzung; sie verliert nach kürzester Zeit die Fähigkeit zu verpuffen.

0,1266 g gaben 11,0 ccm N (16° und 728 mm).

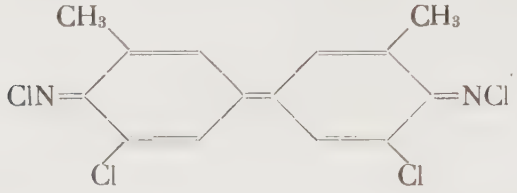
Ber. für $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$:	Gef.:
N 10,04	9,69.

Wendet man überschüssig Hypochlorit an, so tritt Chlor in den Kern, was sich auch sonst nicht völlig vermeiden läfst. Die Substanz zeigt nicht die geringste Neigung zur Kristallisation, sie zersetzt sich mit allen Lösungsmitteln sehr rasch, auch Reduktionsmittel bewirken neben Reduktion teilweise Schmierenbildung. In

47) Darstellung nach Schultz und Rhode, C. Bl. 1902, II, 1447.

konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung mit braunroter Farbe löslich.

o,o'-Dichlor-o,o'-ditoluchinondichlordiimid.



Die salzsaure Lösung des o,o'-Dichlor-o,o'-Tolidins gibt, mit Hypochlorit in der Kälte versetzt, nach vorübergehender Blaufärbung das entsprechende Dichlordiimid in braunroten amorphen Flocken. Dieselben sind auch in trockenem Zustand braunrot, unlöslich in Wasser. Zur vollständigen Umsetzung ist es nötig, Hypochlorit in geringem Überschufs zuzusetzen.

0,1473 g gaben 0,2408 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2Cl_4$:	Gef.:
Cl 40,80	40,44.

o,o'-Dibrom-o,o'-Ditoluchinondichlordiimid entsteht aus der nur wenig dibromtolidinhaltigen salzsauren Lösung dieser Base mit Hypochlorit in amorphen braunen Flocken, die in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe in geringen Mengen in Lösung gehen.

Diphenochinondichlordiimid-o,o'-dicarbonsäure.

Fällt man eine salzsaure Lösung der Benzidin-o,o'-Dicarbonsäure[48]) mit überschüssigem Hypochlorit bei 0°, so färbt sich die Flüssigkeit mit dem ersten Tropfen des Oxydationsmittels tief blau, dann scheidet sich ein blauer, undeutlich kristallinischer Niederschlag aus; auf weiteren Zusatz wird der blaue Körper rotbraun. Das Chlor-

48) Darstellung nach Löwenherz, Ber. 25, 2797.

imid wird in der bekannten Weise weiter behandelt. Der Analyse nach nimmt es etwas Chlor in den Kern auf.

0,4569 g gaben 32,2 ccm N (15° und 722 mm),
0,3086 g gaben 0,2801 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_8O_4N_2Cl_2$:	Gef.:
N 8,25	7,84
Cl 20,94	22,45.

Trocken bildet die Verbindung ein braunrotes Pulver, oft ist es auch metallisch glänzend und fast schwarz. Es verpufft lebhafter wie die übrigen Chlorimide. Mit der Dicarbonsäure zusammengebracht gibt es in feuchtem Zustand ein tiefblaues teilchinoides Salz. In Natronlauge löst es sich mit roter Farbe, Säuren fällen aus der ganz frisch bereiteten Lösung braune Flocken. Mit Zinnchlorür und Salzsäure ist die Verbindung gröfstenteils reduzierbar.

Sonstige Chlorimide aus der Reihe des Biphenyls.

Auf gleiche Weise wie in den beschriebenen Fällen lassen sich auch aus anderen Benzidinabkömmlingen Fällungen mit Hypochlorit erhalten, die als Chlorimide anzusprechen sind, jedoch nicht näher untersucht wurden.

Es gibt: Benzidin-m,m′-Dicarbonsäure einen hellgelben, leicht zersetzlichen Niederschlag ohne vorherige Blaufärbung, o,o′-Dianisidin einen braunroten zersetzlichen Niederschlag, p,p′-Diamidofluoren eine bräunliche unbeständige Fällung, Benzidinsulfon einen scheinbar beständigeren intensiv roten Niederschlag und endlich Diphenylin eine braunrote Fällung, die jedoch infolge ihrer Zersetzlichkeit sehr schwierig zu behandeln und nicht rein zu erhalten ist.

Anhang.

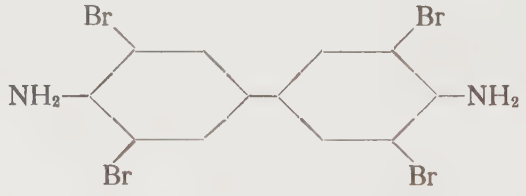
Halogensubstituierte Benzidine und Tolidine.

Läfst man Chlor oder Brom in Gegenwart von viel konzentrierter Halogenwasserstoffsäure auf Benzidin oder seine kernmethylierten Homologen einwirken, so wird die Bildung von blauen Oxydationsprodukten und Chlorimiden fast ganz vermieden und es entstehen nur kernsubstituierte Halogenbenzidine und -tolidine. Die Amidogruppen werden hier in ähnlicher Weise vor der Einwirkung des Halogens durch die starke Säure geschützt, wie das Amidophenol,

das bei der Behandlung mit Chlor kein Chinon, sondern Trichloramidophenolchlorhydrat liefert, wenn man in Gegenwart stärkster rauchender Salzsäure arbeitet[49]).

Claus und Risler[50]) haben den oben geschilderten Reaktionsverlauf bereits teilweise studiert. Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Benzidin in sehr viel konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelangten sie zu einem Tetrabrombenzidin. Welche Produkte Chlor unter diesen Bedingungen liefert, haben sie nicht untersucht, offenbar weil sie für notwendig hielten, Lösungen von Benzidin anzuwenden, Benzidin aber in konzentrierter Salzsäure nahezu unlöslich ist. Von mir angestellte Versuche ergaben nun, dafs es durchaus nicht notwendig ist, das Halogen auf Lösungen von Benzidin oder Tolidin einwirken zu lassen, dafs man vielmehr die Chlorierung und Bromierung der genannten Basen[51]) mit Suspensionen der Chlorhydrate in konzentrierter Salzsäure leicht ausführen kann. Dadurch wird die Reaktion viel allgemeiner anwendbar. Die Bromierung kann auch in eisessigsaurer Lösung vorgenommen werden, wobei allerdings mehr Oxydationsprodukte[52]) nebenher entstehen.

Die Frage, an welchen Stellen des Biphenylkerns das Brom beim Bromieren von Benzidin eintritt, haben Claus und Risler nicht berührt. Mills[53]) machte durch Überführung des nach Claus und Risler dargestellten Tetrabrombenzidins in eine Säure vom Schmelzpunkt der Di-m-dibrombenzoesäure wahrscheinlich, dafs der Verbindung die Strukturformel



49) Schmitt und Andresen, J. f. pr. Ch. [2] 23, 435.

50) Ber. 14. 82.

51) Jod wirkt überhaupt nicht ein.

52) Andresen hat bereits darauf hingewiesen (J. f. pr. Ch. [2] 23, 174), dafs aus p-Amidophenolen durch Einwirkung von Brom Chinone, nicht aber Bromimide entstehen können. Der Verlauf der Reaktion von Benzidin mit Brom in schwach saurer Lösung ist nun der, dafs zuerst ein teilchinoides dunkles Oxydationsprodukt entsteht, das jedoch zum gröfsten Teil dann wieder durch den auftretenden Bromwasserstoff reduziert wird, so dafs als Endprodukt auch in schwach saurer Lösung fast nur Tetrabrombenzidin erhalten wird.

53) Journ. chem. soc. 65, 55.

zukommt. Zur vollständigen Charakterisierung der von mir aus solchen Halogentolidinen erhaltenen Oxydationsprodukte war es jedoch wünschenswert, Gewifsheit über die Angriffspunkte des Halogens zu erhalten.

Wie schon Mills die schwierige Diazotierbarkeit des Claus- und Rislerschen Tetrabrombenzidins hervorhebt, so fand auch ich, dafs sein Abbau zum Tetrabrombiphenyl auf gröfste Schwierigkeiten stöfst. Die Amidogruppen lassen sich zwar glatt eliminieren, wenn man eine kochende, toluolische Lösung von Tetrabrombenzidin mit Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure versetzt, allein aus dem resultierenden Gemisch läfst sich kein wohlcharakterisierter Körper abscheiden. Doch gelang es mir, auf anderem Wege zu beweisen, dafs in Übereinstimmung mit den Resultaten von Mills das Halogen ausschliefslich in o-Stellung zur Amidogruppe eintritt. In das o-Tolidin nämlich, bei welchem ja je eine o-Stellung zu jeder Amidogruppe bereits besetzt ist, lassen sich auch bei Anwendung von grofsem Überschufs an Halogen nur zwei Atome Chlor oder Brom in das Molekül einführen, beim m-Tolidin dagegen, in welchem die den Amidogruppen benachbarten Stellen alle unbesetzt sind, gelingt es ebenso leicht wie beim Benzidin vier Atome Halogen zu substituieren.

Nach der modifizierten Methode wurden neu dargestellt: o,o'-Tetrachlorbenzidin, o,o'-Dichlortolidin und o,o'-Tetrabrom-m-Tolidin. Aufserdem wurde so das bereits von Claus und Risler beschriebene Tetrabrombenzidin und das von J. Moir[54]) gefundene o,o'-Dibromtolidin bequem erhalten. Diese Körper sind sämtlich gut kristallisierende farblose Verbindungen, bei denen, wie vorauszusehen, mit steigendem Halogengehalt die Basizität abnimmt, und zwar ist die Beeinflussung durch Brom stärker als durch Chlor. Dementsprechend gestaltet sich natürlich die Löslichkeit der Verbindungen in verdünnten Säuren. Claus und Risler sprechen dem Tetrabrombenzidin sogar jede basische Eigenschaft ab. Ganz zutreffend ist diese Behauptung allerdings nicht, da sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heifse toluolische Lösung von Tetrabrombenzidin ein Chlorhydrat der Verbindung ausfällen läfst. Wäfsriger Salzsäure gegenüber äufsert das Tetrabrombenzidin allerdings gar keine basische Eigenschaft mehr.

---

54) Journ. chem. soc. 91, II, 1310.

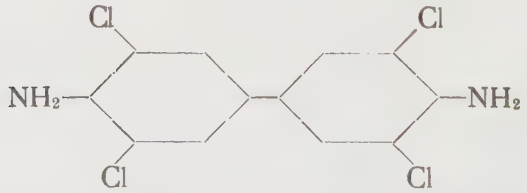
Umgekehrt wird durch die Belastung des Moleküls mit Halogen die Einführung von Acetylgruppen erleichtert. Mills[55]) fand, dafs das Tetrabrombenzidin viel leichter ein Tetraacetylderivat bildet als das nichtbromierte Benzidin. Seine Beobachtung kann ich vollkommen bestätigen und dahin ergänzen, dafs sie auch für das Tetrachlorbenzidin und Tetrabrom-m-Tolidin gilt. Die disubstituierten Halogenderivate stehen in ihrem diesbezüglichen Verhalten etwa in der Mitte zwischen dem nicht substituierten o-Tolidin und dem tetrasubstituierten Benzidin.

Die tetrasubstituierten Verbindungen haben nur mehr sehr geringe Reaktionsfähigkeit. Sie bilden keine Chlorimide und keine teilchinoiden Salze, auch ist es nicht möglich, aus ihnen Diazoverbindungen und Azofarbstoffe zu erhalten. Sie sind in Wasser unlöslich, auch in allen übrigen Lösungsmitteln, selbst in der Wärme nicht, oder wenigstens sehr schwer löslich. Sie besitzen wie ihre Tetraacetylverbindungen einen hohen Schmelzpunkt, können jedoch auch teilweise sublimiert werden. Die disubstituierten Tolidine zeigen dagegen noch ausgesprochen basische Eigenschaften, das o-Dichlor-o-Tolidin bildet sogar ein recht beständiges Chlorhydrat und Sulfat. Es läfst sich auch diazotieren.

Die wichtigste Reaktion der beiden Halogen-o-Tolidine ist, dafs sie mit Eisenchlorid, Bichromat, Ferricyankalium und ähnlichen Oxydationsmitteln blaue und blaugrüne Oxydationsprodukte aus der Klasse der „Wursterschen Salze“ liefern, die sich durch ihre gröfsere Beständigkeit vor den bisher bekannten Vertretern dieses Typus auszeichnen und zur eingehenden Untersuchung der ganzen Reihe dienen konnten (siehe darüber im II. Teil).

Experimentelles.

o,o'-Tetrachlorbenzidin.



50 g Benzidinchlorhydrat werden sehr fein gepulvert und in einem Liter konzentrierter Salzsäure suspendiert. In die Suspension

55) Journ. chem. soc. 65, 55.

leitet man unter kräftigem Umschütteln einen raschen Strom von Chlorgas ein, wobei geringe Erwärmung der Flüssigkeit eintritt. Die Substanz wird sehr rasch gelb, später gelbbraun. Wenn die Flüssigkeit sichtlich mit Chlor übersättigt ist, läfst man das Gemisch locker verschlossen einige Stunden stehen und leitet dann neuerdings Chlor ein. Nach einer weiteren Pause gieſst man das Reaktionsgemisch in 200 ccm konzentrierte Zinnchlorürlösung. Hiedurch werden die gefärbten Beimengungen, besonders bei schwachem Erwärmen und Zusatz von etwas Wasser, durch Reduktion rasch entfärbt. Die Substanz wird dann abgesaugt, ausgewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und am besten aus einem Gemisch von 2 Vol. Toluol und 1 Vol. Alkohol umkristallisiert. Das Produkt ist nahezu reines Tetrachlorbenzidin. Um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, hat man die Chlorierung und weitere Behandlung in der geschilderten Weise zu wiederholen, oder man muſs wiederholt mit verdünnter Salzsäure auskochen, um noch unverändertes Benzidin bzw. Dichlorbenzidin wegzulösen.

0,2556 g gaben 0,4166 CO_2 und 0,0587 H_2O,
0,1555 g gaben 12,4 ccm N (14° und 728 mm),
0,1110 g gaben 0,1984 AgCl.

Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl_4$:	Gef.:
C 44,72	44,44
H 2,55	2,55
N 8,69	8,93
Cl 44,04	44,53.

Die Verbindung bildet schöne weiſse verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 226—227,5°, ziemlich löslich in siedendem Benzol und Toluol, wenig löslich in heiſsem Äthylalkohol und in Aceton, fast unlöslich in Methylalkohol, Äther und Ligroin. Beim Versetzen der heiſsen benzolischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure fällt das Chlorhydrat der Verbindung als ein rein weiſses undeutlich kristallinisches Pulver aus. Von Wasser wird das Salz vollkommen dissoziiert. Die Base ist bei hoher Temperatur teilweise sublimierbar.

Tetraacetyl-o,o'-Tetrachlorbenzidin.

2 g Tetrachlorbenzidin werden mit 15 ccm Eisessig und 15 ccm Essigsäureanhydrid etwa zwei Stunden am Rückfluſskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Kristall-

brei. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man schöne weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 265—266°.

0,2491 g gaben 0,2888 AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{16}O_4N_2Cl_4$:	Gef.:
Cl 28,98	28,68.

o,o'-Tetrabrombenzidin.

Man suspendiert 50 g fein gepulvertes Benzidinchlorhydrat in einem Liter konzentrierter Salzsäure und versetzt mit der berechneten Menge Brom (8 At.). Die Substanz wird schmutziggrün, grau bis schwarz. Das Brom verschwindet bald zum gröfsten Teil. Man läfst zwei Tage stehen, fügt dann noch 10 ccm Brom hinzu und schüttelt das Gemisch wiederholt kräftig durch. Nach weiteren 24 Stunden gieſst man die überstehende Flüssigkeit ab und bringt das übrige in viel Zinnchlorürlösung, wobei es sich fast augenblicklich entfärbt. Man kocht dann mit viel verdünnter Salzsäure aus, um das wenige noch vorhandene unbromierte Benzidin zu entfernen, saugt die Flüssigkeit heifs ab, wäscht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus und trocknet ihn auf dem Wasserbad. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus viel kochendem Toluol umkristallisiert. Die Substanz enthält dann stets noch Spuren von Dibrombenzidin, von denen es durch erneutes Bromieren in der geschilderten Weise, unter Anwendung von weniger Brom, befreit werden kann.

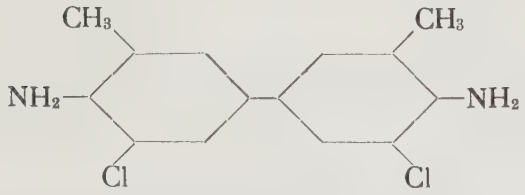
0,2588 g gaben 0,2773 CO_2 und 0,0471 H_2O,
0,2543 g gaben 13,5 ccm N (15° und 723 mm),
0,2849 g gaben 0,4283 AgBr.

Ber. für $C_{12}H_8N_2Br_4$:	Gef.:
C 28,80	29,22
H 1,60	2,02
N 5,60	5,91
Br 64,00	63,97.

Das von mir erhaltene Produkt entspricht der Beschreibung, die Claus und Risler von der Verbindung geben. Den Schmelzpunkt fand ich bei 288° (nach Claus und Risler 284—286°). Die Substanz ist sehr wenig löslich in Alkohol, gar nicht in Äther, am leichtesten löst sie sich in heifsem Benzol und Toluol.

Die Tetraacetylverbindung stimmte in allen Eigenschaften mit dem von Mills beschriebenen Produkt überein.

o-Dichlor-o-Tolidin.



o-Tolidinchlorhydrat wird ganz in der für das Tetrachlorbenzidin geschilderten Weise chloriert. Das dunkelrote Produkt behandelt man mit Zinnchlorür und Wasser, wobei es (über blau und grün) weifs wird. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter kalter Salzsäure, trocknet auf dem Wasserbad, pulvert die Masse fein und wiederholt die Chlorierung und Behandlung mit Zinnchlorür. Das Dichlortolidinchlorhydrat wird dann aus viel verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Es bleibt dabei ein in Salzsäure unlöslicher geringer Rückstand, der stickstofffrei ist, Halogen enthält und sich in Alkali löst. Nach dem Umkristallisieren aus wäfsrigem Alkohol hatte er die Form weifser Nadeln und den Schmelzpunkt ca. 152°. Eine Analyse deutete darauf hin, dafs hier ein Gemisch substituierter Dikresole vorliegt. Es ist merkwürdig, dafs unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die Amidogruppen eines Bruchteils des angewandten o-Tolidins eliminiert und anscheinend durch Hydroxyl ersetzt werden.

Aus dem Dichlortolidinchlorhydrat erhält man die freie Base durch Kochen mit verdünnter Sodalösung; sie läfst sich aus heifsem Alkohol umkristallisieren.

0,1685 g gaben 0,1725 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2Cl_2$:	Gef.:
Cl 25,27	25,33.

Die Verbindung ist im D. R. P. 97101[56]) als weifses kristallinisches Pulver beschrieben, das sich beim Liegen an der Luft stark

56) Friedländer, 1897—1900, S. 75; vergl. a. C. Bl. 1898, I, 295 und II, 522.

dunkel färbt und ein gelbes Chlorhydrat und Sulfat bildet. Diese Beschreibung bezieht sich zweifellos auf ein ganz unreines Produkt.

Die Verbindung kristallisiert in schönen weifsen Nädelchen, die an der Luft schwach blau werden; sie schmilzt bei 160—161° (aus Alkohol umkristallisiert). In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie ziemlich leicht löslich, in Wasser fast ganz unlöslich. Sie besitzt noch ausgesprochen basische Eigenschaften und löst sich in verdünnter Salzsäure. Ihr Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Sulfat ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Auch die Salze bläuen sich etwas an der Luft.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorhydrats tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure, so fällt das saure Sulfat in Form dünner mikroskopischer Nadeln aus.

0,0946 g gaben 0,0580 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 . 2H_2SO_4$:	Gef.:
Cl 14,88	15,17.

Die Verbindung ist diazotierbar. Die Diazolösung gibt mit α-Naphtol und r-Salz schön rotblaue, mit Dimethylanilin gelbe, mit Phenol gelbgrüne, mit Naphtionsäure braunrote Färbung. Durch Aufkochen erhält man aus der Diazolösung einen braunen Niederschlag, der in Natronlauge löslich ist, mit Essigsäure daraus wieder ausfällt Er besteht jedenfalls aus unreinem o,o′-Dichlor-o,o′-Dikresol.

Mit Eisenchlorid, Bichromat und Ferricyankalium, auch mit Chlor- oder Bromwasser erhält man teilchinoide blaue und grüne Verbindungen. Das mit Hypochlorit in salzsaurer Lösung fallende Chlorimid ist braun. Beim Kochen der Base mit Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht langsam ein Tetraacetylderivat.

o,o′-Dibrom-o,o′-Tolidin.

o-Tolidinchlorhydrat läfst sich ganz nach der für die Darstellung von Tetrabrombenzidin gegebenen Vorschrift bromieren.

0,1389 g gaben 0,2292 CO_2 und 0,0514 H_2O,
0,1376 g gaben 9,8 ccm N (17° und 721 mm),
0,1185 g gaben 0,1204 AgBr.

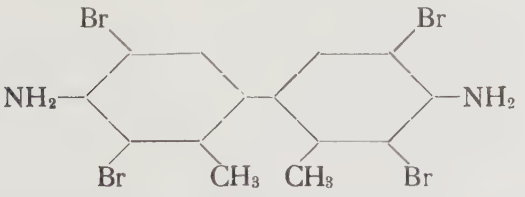
Ber. für $C_{14}H_{14}N_2Br_2$:	Gef.:
C 45,41	45,00
H 3,78	4,11
N 7,58	7,83
Br 43,24	43,24.

Nach dem Umkristallisieren, das am besten aus wäfsrigem Alkohol erfolgt, bildet die Verbindung keilförmige grofse Nadeln vom Schmelzpunkt 197—197,5°, die an der Luft beständig sind. Sie löst sich in heifsem Benzol viel leichter wie Tetrabrombenzidin, auch in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln ist sie in der Wärme ziemlich löslich, in Wasser dagegen fast ganz unlöslich.

Die Verbindung wurde bereits von Moir[57]) erhalten, der angibt, dafs bei Einwirkung von Brom auf eine saure Lösung von Tolidin ein blaues chinhydronartiges Produkt entsteht, das sich nur mit einiger Schwierigkeit in Dibromtolidin verwandeln läfst. Den Schmelzpunkt fand er bei 195°.

Die Substanz besitzt noch deutlich basische Eigenschaften. Das Chlorhydrat entsteht durch Fällen der toluolischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure. An reines Wasser gibt es seine Säure ab. Mit verschiedenen Oxydationsmitteln gibt Dibromtolidin teilchinoide Verbindungen. Sein Tetraacetylderivat bildet sich weniger leicht wie das von Tetrabrombenzidin. Mit Hypochlorit scheiden sich in saurer Lösung braune Flocken eines Chlorimids aus.

o,o'-Tetrabrom-m,m'-Tolidin.



Die Darstellung dieser Verbindung aus m-Tolidin geschieht vollständig nach der für das Tetrabrombenzidin gegebenen Vorschrift.

---

57) Proc. chem. soc. 22, 258.

0,2880 g gaben 0,3378 CO_2 und 0,0636 H_2O,
0,2167 g gaben 11,2 ccm N (17° und 712 mm),
0,1866 g gaben 0,2663 AgBr.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2Br_4$:	Gef.:
C 31,81	31,99
H 2,27	2,45
N 5,30	5,61
Br 60,60	60,73.

Das Tetrabrom-m-Tolidin ist ein weifses, schweres Kristallpulver, das aus undeutlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 229—230° besteht; es rötet sich etwas beim Stehen an der Luft. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es wenig löslich, am besten kristallisiert man es aus einem Gemisch von Alkohol und Toluol (2:3) um. Seine Tetraacetylverbindung, erhalten wie die früher beschriebenen, bildet tafelförmige, an der Luft sich rötende Blättchen und schmilzt bei 159—163°.

0,2001 g gaben 0,2170 AgBr.

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_4Br_4$:	Gef.:
Br 45,91	46,15.

II. Teil.

Teilchinoide Derivate des Benzols und Biphenyls.

Die Chinhydrone und chinhydronartigen Verbindungen haben durch ihre Sonderstellung unter den stark gefärbten Verbindungen stets Interesse gefunden. Dasselbe hat sich noch erhöht, nachdem vor nicht langer Zeit weitgehende Analogien zwischen den Anilinfarbstoffen und „merichinoiden Imoniumverbindungen“ aufgedeckt wurden. Es erschien infolgedessen von Wert, die Verbindungen aus dieser Körperklasse, welche bei der Oxydation von Benzidinderivaten beobachtet wurden, einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Auch wurde versucht, weil die Kenntnisse über Chinhydrone zwar ziemlich ausgedehnt, gewissermafsen aber einseitig geblieben waren, neue Typen chinhydronartiger Verbindungen zu finden, was von Erfolg begleitet war. Die bearbeiteten Körperklassen entsprechen vier Gruppen:

1. Additionsprodukte von p-Diaminen an Chinondiimin und Chinondiimoniumsalze,
2. Additionsprodukte von p-Diaminen an Chinone,
3. Chinhydronester,
4. Additionsprodukte von p-Diaminen an Fluorenon.

Dieses neue Material gab die Möglichkeit, die Konstitutionsfrage der chinhydronartigen Verbindungen nach neuen Gesichtspunkten zu betrachten. Die theoretischen Folgerungen über die Natur der Chinhydrone werden anschliefsend an die Beschreibung der neuen Typen mitgeteilt werden.

Da die neugefundenen Additionsprodukte von Diaminen an Chinondiimoniumsalze in genetischem Zusammenhang mit dem vorausgehenden I. Teil der Arbeit stehen, wird ihre Besprechung an die Spitze der folgenden Ausführungen gestellt.

1a. Teilchinoide Imoniumsalze der Benzidinreihe.

Es wurde schon von vielen Chemikern[58]) beobachtet, dafs allgemein bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Benzidin und Abkömmlinge desselben blaue und grüne Verbindungen entstehen. Vor Ausführung dieser Arbeit waren aber von anderer Seite nur die Einwirkungsprodukte von Chromsäure (bzw. Bichromat)[59]) und von Ferricyankalium[60]) auf Benzidin und Dibrombenzidin untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten weichen jedoch so sehr voneinander ab, dafs das Arbeiten mit den genannten Oxydationsmitteln nicht geeignet erschien, eine Aufklärung über die Natur der Verbindungsklasse[61]) zu erbringen. Die früheren Untersuchungen hatten lediglich ergeben, dafs den blauen Körpern nicht Benzidin, sondern ein Oxydationsprodukt desselben zugrunde liegt, das in Form von Salzen darin enthalten ist. Es erschien daher zweckmäfsig, die Salze der gesuchten Base mit möglichst einfachen Säuren zu isolieren, weswegen ich zunächst das salzsaure Oxydationsprodukt aus Benzidin herstellte, das sich jedoch zur näheren Untersuchung als nicht genügend beständig erwies. Wegen der günstigen Erfahrungen, die ich in bezug auf Haltbarkeit gelegentlich der Darstellung der Diphenochinondichlordiimide bei Anwendung von o-Tolidin an Stelle von Benzidin gemacht hatte[62]), dehnte ich zunächst und zwar mit Erfolg meine Versuche auf o-Tolidin aus. Ganz besonders günstig gestal-

---

58) Zinin, J. f. pr. Ch. [I] 36, 98 (1845); Claus und Risler, Ber. 14, 82; Bernthsen, Ber. 19, 422, Schultz, Ann. 203, 101; Lauth, Bull. soc. chim. 1891, I, 62; Schiff und Vanni, Ann. 258, 367; Michler und Pattinson, Ber. 14, 2162 u. 17, 118; Kohn, M. 22, 491; Willstätter u. Kalb, Ber. 39, 3477.

59) Julius, M. 5, 193; Moir, Proc. chem. soc. 22, 258; Kotschubey, Journ d. russ. phys. chem. Ges. 37, 349; Chemikerzeitung 1905, 366.

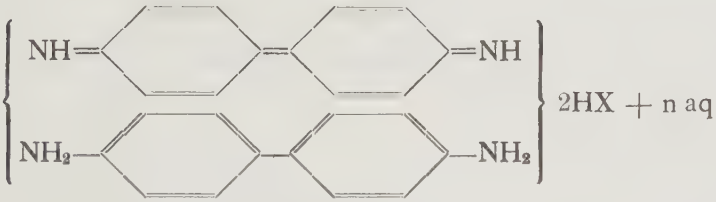
60) Barzilowsky, Chemikerzeitung 1905, 292; Journ d. russ. phys. chem. Ges. 37, 337; Moir, Proc. chem. soc. 22, 258.

61) Zu dieser Klasse gehören jedenfalls auch die blauen Verbindungen Struves aus Diamidobiphenyl mit Hypochlorit und mit Ferricyankalium (Ber. 10, 76), ferner das blaue Oxydationsprodukt, das Nietzki aus Tetraäthoxydiamidobiphenyl erhielt (Ann. 215, 148).

62) S. Seite 10.

teten sich aber schliefslich die Verhältnisse bei halogensubstituierten o-Tolidinen, indem diese Basen verhältnismäfsig recht beständige blaue Oxydationsprodukte (Salze) lieferten.

Die Ergebnisse der Untersuchung der blauen Substanzen lassen sich dahin zusammenfassen, dafs sie halbchinoid sind, d. h. dafs sie auf 1 Mol. Chinondiimin 1 Mol. Diamin enthalten. Aufserdem zeigte sich, dafs an diesen Molekülkomplex 2 Äqu. Säure und wechselnde Mengen Kristallwasser gebunden sind. Wenn man vorläufig ganz von Spekulationen über die Bindungsweise, in der Imin und Amin verknüpft sind, absieht, so lassen sich die blauen Körper ganz allgemein folgendermafsen formulieren[63]):



Eine Bestätigung meines Befundes ist das Resultat einer Arbeit von Barzilowsky[64]) über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Benzidin. Barzilowsky fand nämlich, dafs das dunkelblaue Reaktionsprodukt ein ferrocyanwasserstoffsaures Salz ist, dessen Analyse auf die Formel $(C_{12}H_8N_2H_4)_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ stimmt. Diese empirische Formel läfst sich nunmehr folgendermafsen rationell wiedergeben:

---

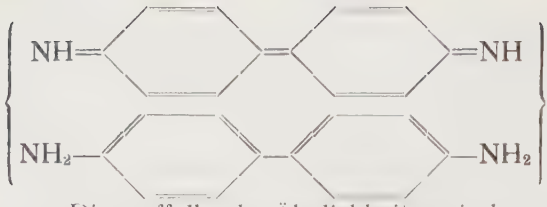
63) Es erhellt jetzt ohne weiteres, dafs bei der Oxydation von Benzidin mit Hypochlorit zwei Phasen unterschieden werden müssen. Die erste ist gekennzeichnet durch das Auftreten der Blaufärbung; hier wirkt das Hypochlorit lediglich oxydierend, wobei Imin entsteht, das sich mit überschüssigem Amin zu teilchinoidem Salz zusammenlagert:

$$2NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 + Cl_2 = \left\{\begin{matrix} NH:C_6H_4:C_6H_4:NH \\ NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}\right\} 2HCl$$

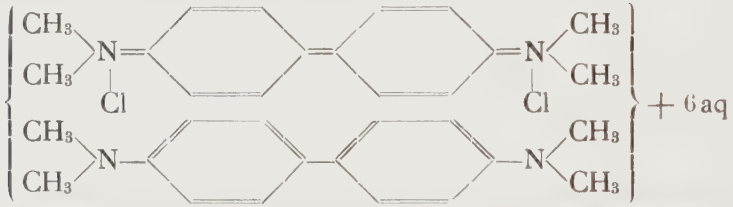
Erst wenn mehr Chlor, als dieser Gleichung entspricht, in Anwendung kommt, wird das Imin am Stickstoff unter Bildung des Chlorimids substituiert:

$$\left\{\begin{matrix} NH:C_6H_4:C_6H_4:NH \\ NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}\right\} 2HCl + 5Cl_2 = 2ClN:C_6H_4:C_6H_4:NCl + 8HCl.$$

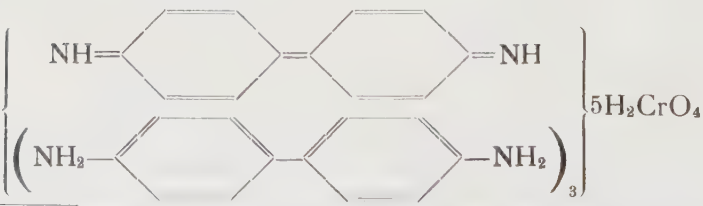
64) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 37, 337; Chemikerzeitung 1905, 292.



Die auffallende Ähnlichkeit zwischen meinen Substanzen und dem grünen Oxydationsprodukt von N,N′-Tetramethylbenzidin[65]) veranlafste mich, dasselbe nach meiner Methode auf seinen Oxydationswert zu prüfen. Dabei ergab sich, dafs das grüne Salz nur halbchinoid ist, wodurch früher aufgestellte Formeln, die doppelt so grofsen Oxydationswert beanspruchen, zugunsten nachstehender Formulierung in Wegfall kommen:



Dieses von mir gefundene Resultat hat in einer neueren Arbeit von Willstätter und Piccard[66]) seine Bestätigung erhalten. Die Genannten haben auch die Einwirkungsprodukte von Chromsäure auf Benzidin, die schon früher Gegenstand verschiedener Arbeiten waren, näher untersucht und dabei zwei teilchinoide Chromate komplizierterer Zusammensetzung bekommen:



65) Dasselbe wurde von Lauth aufgefunden (Bull. soc. chim. [3] 5, 58) und später von Willstätter und Kalb eingehend untersucht (Ber. 37, 3761); vergl. a. Moir, Journ. chem. soc. 91, II, 1310.

66) Ber. 41, 3250.

Auf Grund dieser verschiedenen Untersuchungen steht somit bestimmt fest, dafs die Farbenerscheinungen, welche bei Oxydation von Benzidinen aufzutreten pflegen, auf die intermediäre Bildung von Chinonimoniumsalzen zurückzuführen sind, die gewöhnlich den halben, immer aber einen niedrigeren Oxydationswert als die entsprechenden Chinondiimine haben.

Zwei auffällige Erscheinungen sind bei dieser Verallgemeinerung noch nicht berücksichtigt:

1. Manche im allgemeinen als sehr kräftige Oxydationsmittel wirkende Reagentien führen nur zu teilchinoiden, nicht zu ganz chinoiden Produkten, oder zur völligen Zerstörung der Substanzen.
2. Die Fähigkeit zur Bildung teilchinoider Verbindungen hängt bei substituierten Benzidinen von ganz bestimmten Voraussetzungen in bezug auf Art und Stellung der Substituenten ab.

Gemäfs ihrer Wirkungsweise gegen Benzidin kann man zwei Gruppen von Oxydationsmitteln unterscheiden. Die eine Art vermag auf dem Weg über eine teilchinoide Verbindung den benzoiden Biphenylkern völlig in den chinoiden umzuwandeln[67]) bei den anderen bleibt die Reaktion schon in der Zwischenphase stehen. Zur ersteren Gattung gehören unterchlorige Säure und Chlor; ferner Bleisuperoxyd in indifferenter Suspension[68]). In gewissen Fällen (beim Tetramethylbenzidin) führt auch die salpetrige Säure zu ganzchinoiden Produkten. Zur anderen Gruppe sind Eisenchlorid, Bichromat und Ferricyankalium zu rechnen, die auch in beliebig grofsem Überschufs nur bis zu den blauen Körpern zu oxydieren vermögen. Die mit den Oxydationsmitteln zweiter Art erhaltenen teilchinoiden Produkte lassen sich natürlich mit den erstgenannten Oxydationsmitteln (Hypochlorit, Chlor) zu ganz chinoiden Verbindungen (Chinonchlorimiden) weiteroxydieren.

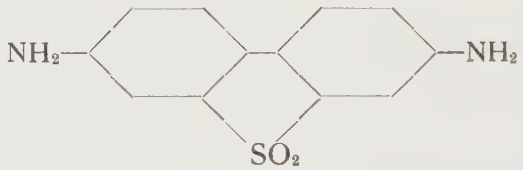
Wie mit dem Sinken der Basizität das Vermögen der Benzidinderivate, Chinonchlorimide zu bilden, aufhört, so liefern auch diejenigen Benzidine, die durch Substitution im Kern oder am Stickstoff zu sehr schwachen Basen geworden sind, ganz allgemein keine blauen oder grünen Oxydationsprodukte. Es gelang nicht, aus o- und

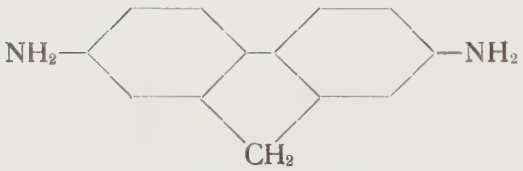
---

67) bzw. zu einem Polymerisationsprodukt des Diimins (Diaminoazobiphenyl).
68) Ber. 37, 3761.

m-Dinitrobenzidin, m-Dinitrotolidin, o,o'-Tetrabrombenzidin oder Diacetylbenzidin teilchinoide Salze zu erhalten.

Viel merkwürdiger ist eine andere Gesetzmäfsigkeit, die sich bei meinen Versuchen ergab. Es zeigte sich nämlich, dafs ganz allgemein nur diejenigen Benzidinbasen teilchinoide Salze liefern, welche sich zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen eignen. Bekanntlich geben die Benzidinbasen, welche in m-Stellung zu den Amidogruppen einwertige Substituenten enthalten, inaktive oder nur sehr geschwächte substantive Azofarbstoffe[69]). Sind dagegen im Benzidin zwei m-Stellungen durch zweiwertige Reste so substituiert, dafs Ringschlufs eintritt, wie im Benzidinsulfon und Diamidofluoren,





so bilden diese Verbindungen wieder brauchbare Komponenten für substantive Farbstoffe. Diese Gesetzmäfsigkeit ist vollständig auf die Bildungsmöglichkeit teilchinoider Komplexe übertragbar. Es lieferten nämlich aufser allen o-substituierten Benzidinbasen[70]) (o-Tolidin, o-Dichlortolidin, o-Dibromtolidin, o-Dianisidin, Benzidin-o-dicarbonsäure) auch das Benzidinsulfon und das p,p'-Diamidofluoren teilchinoide Imoniumsalze, unter keinen Umständen aber das m-Tolidin und die Benzidin-m-dicarbonsäure. Dafs diese Analogie nicht rein zufällig ist, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, wenn sich ein kausaler Zusammenhang auch nicht finden läfst. Von Interesse

---

69) Friedländer, Fortschr. der Teerf.-Fabr. I, 494 (1888); Täuber, Ber. 23, 794 und 3268; Brasch und Freyss, Ber. 24, 1958; Nölting und Stricker, Ber. 21, 3138.

70) Abgesehen von den zu schwach basischen.

ist, dafs nach Versuchen von Auwers und Markovits[71]) im Tetramethyldioxybiphenyl

der Ersatz auch nur eines Wasserstoffatoms in m-Stellung zu den Hydroxylen, z. B. durch Chlor, die Widerstandsfähigkeit dieser Verbindung gegen Oxydationsmittel erheblich steigert. Offenbar liegen die Verhältnisse bei den Biphenolderivaten ähnlich wie bei den Benzidinbasen.

Von den Eigenschaften aller von mir untersuchten teilchinoiden Diphenochinondiimoniumsalze ist zusammenfassend hier noch folgendes zu erwähnen:

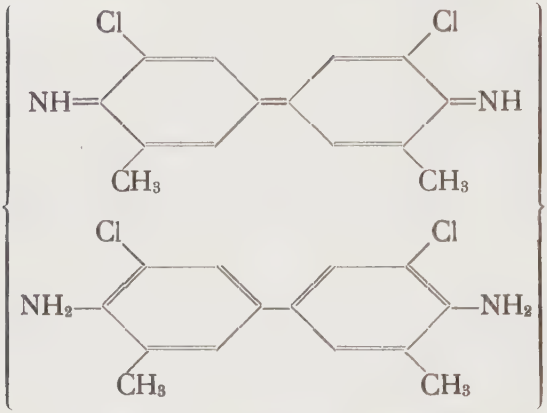
Die Verbindungen sind tief gefärbt, im trockenen Zustand meist blau oder schwarzviolett mit bronzeartigem Oberflächenglanz. Mit Ausnahme der undeutlich kristallinischen Oxydationsprodukte des Benzidins und o-Tolidins kristallisieren sie in mikroskopischen sehr dünnen biegsamen Nadeln, die in Wasser wenig, in Alkohol etwas leichter mit blauer bis grüner Farbe löslich sind. Bei Überschufs des Lösungsmittels und insbesondere auf Zusatz von Säure schlägt die Farbe infolge Dissoziation des Komplexes nach gelb um. Durch Zinnchlorür werden die Substanzen sehr rasch reduziert; aus den dabei erhaltenen sauren Lösungen lassen sich die ursprünglich verwendeten Diamine unverändert zurückgewinnen. Auch mit schwefliger Säure tritt Reduktion ein, jedoch wurden die Reduktionsprodukte (event. Sulfosäuren) nicht weiter untersucht. Durch Alkalien (wäfsrige Natronlauge, Sodalösung, wäfsriges oder ätherisches Ammoniak) werden die Salze unter Bildung gelblichbrauner Zersetzungsprodukte zerstört, so dafs die Isolierung einer halbchinoiden Base auf diesem Wege nicht erreicht werden konnte.

---

71) Ber. 38, 226.

Experimentelles.

Halbchinoides oo′-Dichlor-oo′-Ditoluchinondiimoniumchlorid.



Versetzt man eine alkoholische Lösung von o,o′-Dichlor-o-Tolidinchlorhydrat mit wäfsriger Ferrichloridlösung, so scheidet sich ein sehr voluminöser, dunkelblauer Niederschlag aus, der die ganze Flüssigkeit erfüllt.

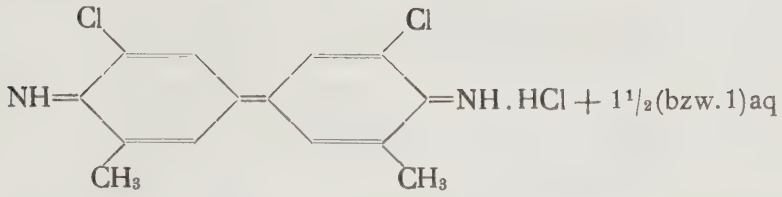
5 g des Dichlortolidinchlorhydrats werden in 200 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst und in ca. 300 ccm einer 10prozentigen wäfsrigen Ferrichloridlösung einfiltriert. Die blaue Substanz scheidet sich als gelatinöses Magma von sehr dünnen und biegsamen mikroskopischen Nadeln ab. Hierauf gieſst man die Masse in 500 ccm 2prozentiger Salzsäure, schüttelt tüchtig durch, saugt ab, wäscht mit 1—2prozentiger Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion im Filtrat und schliefslich mit Wasser. Dann trocknet man im Vakuum über Natronkalk. Ausbeute 3—4 g.

In trockenem Zustand bildet die Substanz ein dunkelblaues Pulver mit Bronzeton, bei längerem Aufbewahren im Vakuum verwittert sie etwas unter Verlust von Kristallwasser.

I. Frisch dargestellte, noch nicht verwitterte Substanz.
0,3653 g gaben 0,6387 CO_2 und 0,1760 H_2O,
0,2599 g gaben 20,1 ccm N (21° und 719 mm),
0,1361 g gaben 0,1694 AgCl.
Hieraus C 47,69; H 5,35; N 8,32; Cl 30,79%.

II. Substanz nach mehrtägigem Stehen im Vakuum.
0,1200 g gaben 0,2223 CO_2 und 0,0506 H_2O.
Hieraus C 50,53; H 4,69%.

Diese Analysenwerte würden auf ein Dichlorditoluchinondiimoniumchlorid der Formel



mit genügender Annäherung stimmen. Die Entscheidung darüber, ob letztgenannte Substanz wirklich vorlag, konnte nur eine Bestimmung des Oxydationswertes der Verbindung bringen. Dieselbe wurde, wie auch in den anderen Fällen, folgendermafsen ausgeführt:

Das frisch dargestellte Produkt wurde zwischen gehärtetem Filtrierpapier in einer Presse zunächst stark ausgepreſst, der entstandene Preſskuchen dann in zwei Portionen geteilt, die zunächst beide gewogen wurden. Hierauf wurde die eine Portion in einer luftdicht verschlossenen Stöpselflasche mittels starker Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt in der Kälte unter Schütteln reduziert[72]). Die blaue Substanz wurde dabei rasch entfärbt und es entstand eine Suspension von rein weifsem, fein verteilten Dichlortolidinchlorhydrat, dem Ausgangsmaterial. Durch Zurücktitrieren eines Teils der Flüssigkeit mittels Jod wurde die zur Reduktion verbrauchte Menge Zinnchlorür bestimmt. Die zweite Portion des Preſskuchens wurde im Vakuum getrocknet; durch Bestimmung der Gewichtsabnahme wurde sein Gehalt an mechanisch anhaftendem Wasser ermittelt. Es ergab sich so, dafs die Verbindung nicht das genannte Dichlorditoluchinondiimoniumchlorid sein konnte. Denn ein Molekül dieser Verbindung würde zu seiner Reduktion zwei Atome Wasserstoff benötigen. Ich fand aber nur einen Verbrauch von einem Atom Wasserstoff pro Molekül.

I. Zur Reduktion verwandt: 6,189 g Preſskuchen.
Gefundener Oxydationswert: 0,812 g Jod.
II. Zum Trocknen angewandt: 4,857 g Preſskuchen.
Durch Wasserverlust beim Trocknen erhalten: 3,174 g.

---

72) Die Reduktion wurde in dieser Weise ausgeführt, weil ich gefunden hatte, dafs frisch dargestellte noch feuchte Substanz mit Zinnchlorür viel glatter reagiert als das getrocknete Produkt.

Daraus ergibt sich für ein Molekül des Imoniumsalzes ein Verbrauch von 0,999 At. Wasserstoff. Die Substanz gehört somit in die Klasse der halbchinoiden Verbindungen, d. h. sie enthält auf je 1 Mol. Diimin 1 Mol. Diamin. Dem entsprechen auch die gefundenen Analysenwerte:

I. Berechnet für die Substanz mit 3 Mol. Kristallwasser:

$C_{28}H_{34}N_4Cl_6O_3$.	Gef.:
C 48,91	47,69
H 4,95	5,35
N 8,15	8,32
Cl 31,00	30,79.

II. Berechnet für die Substanz mit 2 Mol. Kristallwasser:

$C_{28}H_{32}N_4Cl_6O_2$.	Gef.:
C 50,23	50,53
H 4,78	4,69.

Auffällig ist, dafs die blaue Verbindung aus alkoholischen Flüssigkeiten nur bei Gegenwart von etwas Wasser entsteht. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des Tolidinchlorhydrats mit alkoholischer Lösung von wasserfreiem (sublimiertem) Eisenchlorid, so tritt kein Farbenumschlag ein; erst auf Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit blau und scheidet den beschriebenen Körper ab. Dagegen gibt Dichlortolidin, das in wasserfreiem Äther gelöst ist, mit ätherischer Eisenchloridlösung einen blauen Körper, der sich allerdings in der Kristallform von der beschriebenen Verbindung unterscheidet. Da er eisenfrei nicht erhalten werden konnte, wurde auf seine Untersuchung verzichtet.

Das teilchinoide Imoniumsalz wird sowohl durch Reduktion mit Zinnchlorür, wie mit schwefliger Säure wieder in Dichlortolidin zurückverwandelt. Das entstandene Produkt wurde durch verdünnte Sodalösung in die freie Base übergeführt, aus heifsem Alkohol umkristallisiert und durch den Schmelzpunkt 160° identifiziert. Mit schwefliger Säure bildet sich also keine Sulfosäure.

Das blaue Salz ist in Wasser nahezu ganz unlöslich; in Alkohol löst es sich mit blaugrüner Farbe, die bei Zusatz von viel Alkohol in Gelb umschlägt. Aus wenig heifsem wäfsrigem Alkohol läfst es sich in kleinen Portionen umkristallisieren; man erhält es so in Form von federförmig vereinigten Nadeln.

Andere teilchinoide Imoniumsalze aus Dichlortolidin.

Sulfat. Das blaue Chlorid wird von konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt. Beim Eingiefsen dieser Lösung in Wasser fällt ein Sulfat in mikroskopischen Nadeln aus, die im auffallenden Licht dunkelblau, bronzeglänzend, im durchfallenden grünlichblau sind. In den Löslichkeitsverhältnissen gleichen sie dem Chlorid, doch scheinen sie etwas beständiger zu sein.

Chromat. Eine wäfsrige oder alkoholische Dichlortolidinchlorhydratlösung gibt mit Bichromatlösung, welche zur Verhinderung des Mitausfallens von hydratischem Chromoxyd mit etwas Essigsäure versetzt wurde, eine tiefblaue, undeutlich kristallinische Fällung, die den analogen Chromaten aus Benzidin gleicht.

Ferrocyanat. Aus Dichlortolidinlösungen fällt mit Ferricyankalium ein blaues amorphes Ferrocyanat.

Halbchinoides Dibromditoluchinondiimoniumchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man die Lösung des Dibromtolidins in Aceton mit einer Lösung von Eisenchlorid in Aceton. Die klare rötliche Mischung läfst auf Zusatz von Wasser ein blaues Salz fallen, dem viel Eisen beigemengt ist, das nur schwer durch Waschen mit verdünnter Salzsäure zu entfernen ist. Ganz eisenfrei erhält man die Verbindung nur, wenn man eine alkoholische Dibromtolidinlösung in alkoholisches überschüssiges Eisenchlorid filtriert und vorsichtig Wasser zusetzt. Bei zu raschem Zusatz scheiden sich auch Partikeln von nicht oxydierter Base aus. In ganz kleinen Portionen läfst sich das Salz aus wäfsrigem Alkohol umkristallisieren, wonach es blaue, grün durchscheinende Nadeln bildet. Es ähnelt in seinem Aussehen und Verhalten dem Produkt aus Dichlortolidin und ist nach einer Bestimmung des Oxydationswertes ebenfalls halbchinoid.

In ähnlicher Weise wie aus Dichlortolidin kann man auch aus Dibromtolidin ein teilchinoides Sulfat, Chromat und Ferrocyanat erhalten.

Halbchinoides o-Ditoluchinondiimoniumchlorid.

Zur Lösung von 15 g o-Tolidin in 500 ccm Sprit wird so lange eine etwa 10prozentige wäfsrige Ferrichloridlösung gesetzt, bis die Menge des entstandenen Niederschlages nicht mehr zunimmt. Hierauf wird abfiltriert, bis zum Verschwinden der Eisenreaktion mit 1prozentiger wäfsriger Salzsäure, dann noch mit Wasser gewaschen, wobei ziemliche Verluste eintreten, scharf abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1293 g gaben 13,6 ccm N (21 ° und 723 mm).

Ber. für $C_{28}H_{32}N_4Cl_2$:	Gef.:
N 11,31	11,38.

Die Bestimmungen des Oxydationswertes ergaben für den Wasserstoffverbrauch pro Molekül Tolidinchlorhydrat 0,987 und 1,070 Atome Wasserstoff.

Die frisch dargestellte Substanz ist undeutlich kristallinisch. Sie ist im auffallenden Licht blauschwarz, im durchfallenden blauviolett. Im trockenen Zustand bildet sie ein dunkelviolettschwarzes Pulver mit Bronzeton. Während die einmal getrocknete Substanz nur noch wenig löslich ist, löst sich die feuchte ziemlich leicht mit violetter Farbe in Wasser; bei Zusatz von mehr Wasser schlägt die Farbe der Lösung in Grün um. Alkohol löst die Verbindung mit grüner Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb; bei Zusatz von Wasser scheidet sich die Substanz nicht wieder aus. Sie ist nämlich gegen freie, (auch verdünnte) Säuren viel empfindlicher als die entsprechende Verbindung aus Dichlortolidin.

Auch durch Oxydation von o-Tolidin in Eisessig mit der berechneten Menge Brom erhält man ein teilchinoides Salz, das jedoch infolge teilweiser Kernbromierung immer etwas Dibromtolidin enthält. Überschufs von Brom führt das teilchinoide Salz vollständig

in Dibromtolidin über. (Reduktion durch den freiwerdenden Bromwasserstoff.)

Teilchinoides Diphenochinondiimoniumchlorid.

Ein teilchinoides tiefviolettes Diphenochinondiimoniumchlorid erhält man, wenn man Benzidin in alkoholischer Lösung mit wäfsriger Ferrichloridlösung behandelt. Es ist ziemlich leicht zersetzlich, so dafs es sich schon nach etwa einstündigem Stehen nicht mehr glatt mit Zinnchlorür reduzieren läfst. Auch mit Brom wird Benzidin in Eisessiglösung partiell in teilchinoides Salz übergeführt; das Endprodukt aber ist Tetrabrombenzidin.

Untersuchung weiterer Benzidinbasen auf die Fähigkeit, teilchinoide Salze zu geben.

m-Tolidin liefert unter keinen Umständen mit Eisenchlorid, Bichromat, Ferricyankalium oder Hypochlorit teilchinoide Salze, so dafs die auftretende Blaufärbung bei der o-Verbindung als Unterscheidungsreaktion der beiden Tolidine dienen kann.

o-Dianisidin gibt, in Alkohol gelöst, mit überschüssigem wäfsrigem Eisenchlorid schön blaue Nadeln, die in Wasser sofort mit rötlicher Farbe in Lösung gehen. Das Produkt läfst sich mit Zinnchlorür glatt reduzieren. Auch ein Chromat, wie ein Ferrocyanat sind als amorphe Niederschläge erhältlich.

Benzidin-o,o'-Dicarbonsäure gibt in schwach salzsaurer Lösung mit Hypochlorit eine tiefblaue Ausscheidung einer teilchinoiden Verbindung, die vielleicht ein inneres Salz darstellt, zu welcher Vermutung ihre Schwerlöslichkeit berechtigt. Bei der Benzidindicarbonsäure liegt der einzige Fall vor, dafs das blaue Zwischenprodukt der Chlorimidreaktion in fester Form sich abscheidet.

Benzidin-m,m'-Dicarbonsäure gibt keine teilchinoiden Verbindungen.

Diamidofluoren liefert mit Eisenchlorid, Bichromat und Ferricyankalium blaue Färbungen und Ausscheidungen von kristallinischen Massen, die sich rasch zersetzen. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Benzidinsulfon.

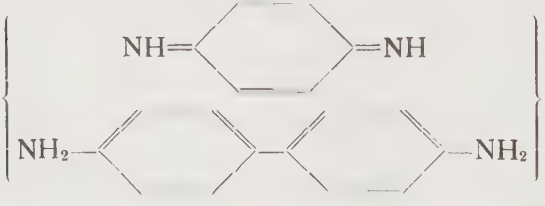
Auf die Nitroverbindungen (m- und o-Dinitrobenzidin, m- und o-Dinitrotolidin), sowie auf die Tetrahalogenverbin-

dungen (Tetrachlor- und Tetrabrombenzidin, Tetrabrom-m-Tolidin) sind die genannten Oxydationsmittel ohne Einfluſs.

1b. Teilchinoide Basen.

Während chinhydronartige Salze, wie sie im vorausgehenden Abschnitt beschrieben sind, in der Benzolreihe bereits durch mehrere Beispiele bekannt sind, konnte bis jetzt noch nie eine teilchinoide Base der Untersuchung zugänglich gemacht werden[73]). Ich stellte aus diesem Grunde in jener Richtung Versuche an. Wegen der Unbeständigkeit dieser Chinhydronbasen gegenüber alkalisch reagierenden Substanzen gelang es nicht, solche aus den Salzen durch Alkali frei zu machen und zu isolieren. Erfolgreich erwies sich dagegen der Versuch, durch einfache Addition der Komponenten zum gesuchten Verbindungstypus zu kommen. Nach meinen Ergebnissen sind die Chinhydronbasen zwar existenzfähig, aber im allgemeinen schlecht charakterisierte Verbindungen. Versetzt man z. B. die hellgelbe ätherische Lösung von Chinondiimin mit der berechneten Menge p-Phenylendiamin in Äther, so färbt sich die Flüssigkeit rötlich, ohne etwas abzuscheiden. Beim Eindunsten im Vakuum hinterbleibt eine rotbraune, sichtlich nicht einheitliche kristallinische Kruste, aus der sich die teilchinoide Base in reinem Zustand nicht erhalten lieſs.

Dagegen bildet Chinondiimin mit Benzidin eine gut charakterisierte, sehr leicht rein zu erhaltende Verbindung. Sie ist halbchinoid, entsprechend der Formel:



Zwar der Analyse nach könnte die Substanz auch eine Azoverbindung sein, die sich nach folgendem Prozeſs bilden müſste:

73) Hinsberg und Garfunkel (Ann. 292, 264) haben vielleicht die teilchinoiden Basen von Phenazin, Phenanthrophenazin und Naphtophenazin in Händen gehabt.

$$NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2 + 2NH : C_6H_4 : NH =$$

$$NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . N = N . C_6H_4 . NH_2 + NH_2 . C_6H_4 . NH_2.$$

Ein solcher Reaktionsverlauf wäre um so eher denkbar, als Willstätter und Kalb gezeigt haben, dafs sich Diphenochinondiimin zu Diaminoazobiphenyl polymerisieren kann. Dafs aber in meiner Substanz tatsächlich eine chinhydronartige Base und nicht eine Azoverbindung vorliegt, geht daraus hervor, dafs sie sich durch verdünnte salzsaure Zinnchlorürlösung in der Kälte sofort zu Benzidin und Phenylendiamin reduzieren läfst, wobei der Verbrauch an Zinnchlorür der Aufnahme von 2 At. Wasserstoff pro Molekül $C_{18}H_{18}N_4$ entspricht, während eine Azoverbindung $C_{18}H_{16}N_4$, falls sie sich wirklich unter diesen Versuchsbedingungen reduzieren liefse, bei der völligen Reduktion vier Atome Wasserstoff aufnehmen würde[74]).

Zur Darstellung der Verbindung vereinigt man eine nach Willstätter und Mayer[75]) dargestellte ätherische Chinondiiminlösung (aus 1 g Phenylendiamin in 400 ccm Äther) mit etwa dem gleichen Volumen einer konzentrierten ätherischen Benzidinlösung; die Flüssigkeit färbt sich allmählich rötlich und nach einiger Zeit scheidet sich aus der wieder hellfarbig werdenden Lösung die Substanz in reiner Form kristallisiert aus.

0,1065 g gaben 0,2894 g CO_2 und 0,0591 H_2O,
0,2401 g gaben 41,6 ccm N (15° und 719 mm).

Ber. für $C_{18}H_{18}N_4$:	Gef.:
C 74,48	74,11
H 6,21	6,17
N 19,31	19,18.

Die Substanz bildet mehrere Millimeter lange rubinrote Kristallnadeln, zuweilen auch schön ausgebildete Blättchen; zu Pulver zerrieben ist sie hellziegelrot. Sie besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich bei ca. 128° zu zersetzen und ist erst

74) Zur Reduktion verwandt: 0,4612 g Substanz; durch Rücktitrieren des überschüssigen Zinnchlorürs ermittelter Oxydationswert: 0,3969 g Jod. Hieraus ber. für ein Mol. $C_{18}H_{18}N_4$ ein Verbrauch von 1,965 At. Wasserstoff. Ein mehrere Tage altes Produkt besafs nur noch einen Oxydationswert, der 1,64 At. Wasserstoff entsprach, es war also bereits in geringem Masse zersetzt.

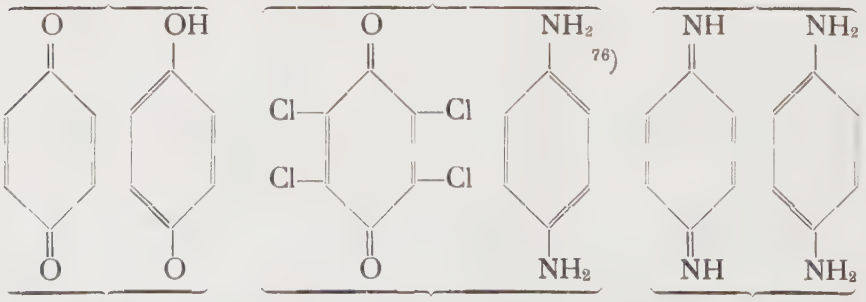
75) Ber. 37, 4605.

bei 145° vollständig geschmolzen. In Äther ist sie sehr schwer löslich, auch in Alkohol nur in der Wärme mit rotgelber Farbe. Aus Benzol und Toluol läfst sie sich umkristallisieren; die warme benzolische Lösung ist rotgelb. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung hellgelb, in verdünnter Salzsäure dagegen intensiv violett. Aus der alkoholischen Lösung fallen mit wenig ätherischer Salzsäure und mit Platinchlorid violette bis blauschwarze amorphe Niederschläge, die sich rasch zersetzen. Trocken läfst sich die Base mehrere Tage ziemlich unverändert aufbewahren. Mit Reduktionsmitteln wird der Körper leicht zu Benzidin und Phenylendiamin reduziert, was durch die Hypochloritreaktion nachgewiesen werden kann, indem sich hiebei das charakteristische Diphenochinondichlordiimid voluminös neben weifsem Benzochinondichlordiimid ausscheidet.

Merkwürdigerweise wurden aus substituierten Benzidinen mit Benzochinondiimin keine analogen Basen in fester Form erhalten; es scheinen bei der Kombination von Chinondiimin und Benzidin besonders günstige Löslichkeits- und Dissoziationsverhältnisse vorzuliegen, die die Abscheidung des Körpers in kristallisierter Form begünstigen.

2. Additionsprodukte von p-Diaminen an Chinone.

Während die eigentlichen Chinhydrone und die teilchinoiden Imoniumverbindungen vielfache Bearbeitung gefunden haben, sind die Vertreter eines Zwischentyps fast völlig unbeachtet geblieben. Es sind das die Anlagerungsprodukte von p-Diaminen an Chinone, die in ihrer Zusammensetzung das Bindeglied zwischen den anderen chinhydronartigen Gruppen bilden:



76) Die Verbindung aus nichtchloriertem Chinon und p-Phenylendiamin ist, wie später gezeigt wird, komplizierterer Natur.

Verbindungen dieser Art sind bis jetzt nur ganz wenige bekannt geworden. Schultz[77]) fand 1877, dafs die Lösung von Trichlorchinon und Benzidin dunkle Kristalle ausscheidet, die er aber nicht näher untersuchte. Fecht[78]) hat über die analoge Verbindung aus Chloranil und Benzidin berichtet, dafs sie sehr unbeständig ist und nicht gereinigt werden kann. Er stellte auch eine tiefgefärbte Verbindung aus Chinon und Benzidin dar, welche dem Gehalt an Stickstoff nach ein Additionsprodukt molekularer Mengen der Komponenten ist.

Wegen des Interesses, das derartige Verbindungen gerade auf Grund ihrer Stellung zwischen den eigentlichen Chinhydronen und den Chinhydronbasen besitzen, habe ich diese Körperklasse besonders eingehend untersucht. Als Klassenname sei die Bezeichnung „Chinondiamine" vorgeschlagen.

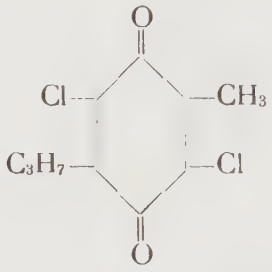
Die Chinondiamine entstehen ganz analog den eigentlichen Chinhydronen durch einfache Addition der Komponenten. Sie sind alle tief gefärbt und dissoziieren in Lösung sehr leicht. In allen untersuchten Fällen ergab sich das molekulare Verhältnis 1:1 der Addenden; nur die Verbindung aus p-Phenylendiamin und Chinon enthält die Komponenten in anderem Verhältnis (2:5). Von Säuren werden die Verbindungen zerlegt. Diejenigen Benzidinbasen liefern die beständigsten und bestcharakterisierten Chinondiamine, welche sich auch zur Darstellung teilchinoider Imoniumsalze am geeignetsten zeigen. m-Tolidin, das kein solches zu bilden vermag, scheint auch zur Addition an Chinone nicht befähigt zu sein. Dagegen sind die Additionsprodukte anderer Basen, z. B. von o,o'-Dichlortolidin, verhältnismäfsig sehr beständig, so dafs man sie unzersetzt aus heifsem Benzol oder Eisessig umkristallisieren kann. In der Lösung, die nur schwach grünlich erscheint, sind sie allerdings nahezu völlig dissoziiert, doch vereinigen sich die Komponenten beim Erkalten und Auskristallisieren wieder völlig.

Es ist bemerkenswert, dafs die Vereinigung von Chinon und Diamin nicht immer gelingt. So sind unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen die methylierten Chinone unfähig, Chinondiamine zu bilden. Selbst die sonst sehr leicht addierenden Halogen-

---

77) Ber. 10, 1793.
78) Ber. 41, 2936.

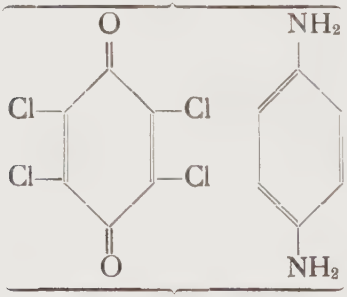
chinone werden durch Einführung aliphatischer Seitenketten inaktiv, z. B. reagiert Dichlorthymochinon nicht:



Als besonders beständig dagegen erwiesen sich die Additionsprodukte von halogenierten Chinonen an halogenierte Benzidinbasen.

Experimentelles.

Chloranil + p-Phenylendiamin.



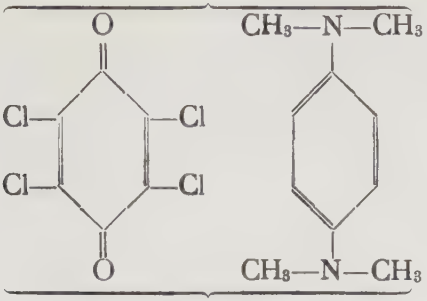
Vereinigt man kalte benzolische Lösungen der beiden Komponenten, so wird die Flüssigkeit tief blaugrün und scheidet bald blauschwarze stark glänzende Kristallnadeln ab. Man filtriert nach einigem Stehen von der fast farblosen Mutterlauge ab und wäscht kurz mit Äther.

0,2954 g gaben 21,5 ccm N (18° und 716 mm).

Ber. für $C_{12}H_8O_2N_2Cl_4$:	Gef.:
N 7,91	7,91

Die Substanz ist ziemlich zersetzlich, mit Reduktionsmitteln, vor allem Zinnchlorür, geht sie glatt in Tetrachlorhydrochinon und Phenylendiamin über.

Chloranil + Tetramethyl-p-Phenylendiamin.

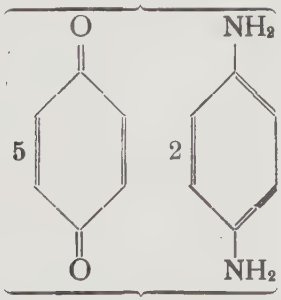


Eine kalt konzentrierte Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin in Benzol wird beim Versetzen mit benzolischer Chloranillösung zuerst tief blau und scheidet bald schöne glänzende, in der Durchsicht rote Nadeln aus, welche starken Bronzeton besitzen. In heifsem Alkohol löst sich die Substanz mit blauer Farbe; beim Erkalten scheidet die Lösung die Verbindung gröfstenteils unverändert wieder ab. Die Kristalle schmelzen unscharf bei 80°.

0,1678 g gaben 10,9 ccm N (22° und 717 mm),
0,1392 g gaben 0,1937 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2Cl_4$:	Gef.:
N 6,83	6,93
Cl 34,63	34,43.

Chinon + p-Phenylendiamin.



Das Gemisch von kaltgesättigten ätherischen Lösungen von p-Phenylendiamin und Chinon scheidet tiefblaue Kristalle einer Verbindung aus, welche die Komponenten im Verhältnis 2:5 enthält. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man sehr fein gepulvertes p-Phenylendiamin in heifse, stark überschüssige benzolische Chinonlösung einträgt und die Flüssigkeit rasch erkalten läfst. Die Verbindung dissoziiert sehr leicht. Übergiefst man sie mit kaltem Benzol, so geht das Chinon in Lösung, während das viel schwerer lösliche Phenylendiamin gröfstenteils ungelöst zurückbleibt. Bei längerem

Stehen verliert die Substanz auch im trockenen Zustand Chinon, wobei sie sich oberflächlich grau färbt. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt ungefähr bei 83°.

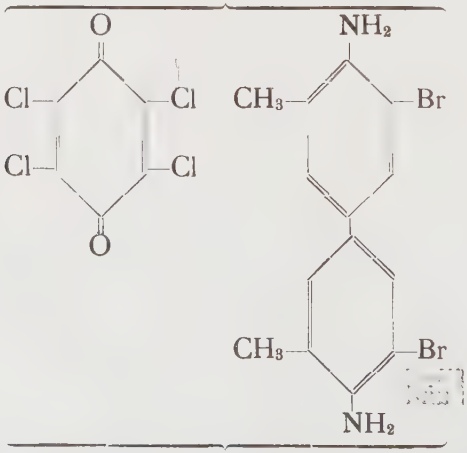
I. 0,1470 g gaben 0,3584 CO_2 und 0,0701 H_2O,
0,2862 g gaben 19,8 ccm N (17° und 724 mm),
II. 0,3171 g gaben 22,6 ccm N (19° und 717 mm).

Ber. für $C_{42}H_{36}O_{10}N_4$:	Gef.: I.	II.
C 66,66	66,49	—
H 4,76	5,29	—
N 7,41	7,69	7,66.

Der Körper wird durch Zinnchlorür reduziert, doch ist auf diesem Wege eine quantitative Bestimmung des Oxydationswertes nicht zu ermöglichen, da anscheinend sich etwas Salzsäure reduzierend an das Chinon anlagert (Bildung von Chlorhydrochinon), wodurch der Zinnchlorürverbrauch zu niedrig wird.

Kocht man ein Gemisch benzolischer Lösungen von Chinon und p-Phenylendiamin einige Minuten, so erhält man beim Erkalten eine Ausscheidung, welche gröfstenteils aus gewöhnlichem Chinhydron besteht. Benzolische Lösungen von symmetrischem N,N'-Dimethyl-p-Phenylendiamin geben mit Chinonlösung schon in der Kälte sehr rasch eine Ausscheidung von gewöhnlichem Chinhydron; offenbar wirkt die sehr oxydable Base reduzierend auf das Chinon ein und das dabei entstehende Hydrochinon vereinigt sich mit dem überschüssigen Chinon.

Chloranil + Dibromtolidin.



1,6 g Dibromtolidin werden mit 1,4 g Chloranil in 60 ccm Toluol aufgekocht und heifs durch vorgewärmtes Filter filtriert. Beim Er-

kalten scheiden sich lange schwarze glänzende Nadeln aus. Das Additionsprodukt löst sich in heifsem Benzol oder Toluol zu einer dunklen schwärzlichgrünen Lösung, die bei einiger Verdünnung in der Hitze durch fast völlige Dissoziation nahezu farblos wird und beim Erkalten, oft ohne sich vorher wieder zu färben, die schwarzen Kristalle des Chinondiamins abscheidet. Besonders leicht erfolgt die Dissoziation der Verbindung in Eisessiglösung.

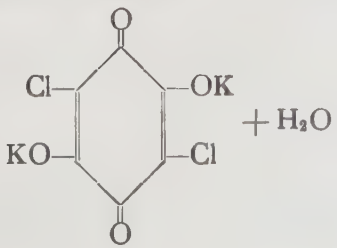
Zur Analyse wurden die ausgeschiedenen Kristalle mit Benzol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,1291 g gaben 0,1867 CO_2 und 0,0286 H_2O,
0,1482 g gaben 6,3 ccm N (17° und 720 mm).

Ber. für $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_4Br_2$:	Gef.:
C 38,96	39,44
H 2,27	2,45
N 4,55	4,67.

Die Substanz schmilzt unscharf zwischen 225 und 228°. Sie wird von salzsaurem Zinnchlorür in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen reduziert. Mit Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure tritt allmählich Dissoziation ein. Kalilauge spaltet den Körper wie alle anderen Chinondiamine auch. In diesem Falle entstehen Dibromtolidin und das Kalisalz der Chloranilsäure.

3 g des Additionsproduktes werden mit wäfsriger, nicht zu konzentrierter Kalilauge übergossen. In der Kälte tritt nur eine schwache Rotfärbung der Flüssigkeit ein, beim Erhitzen aber färbt sie sich tiefrot; doch geht nicht die Gesamtsubstanz in Lösung, sondern es bleiben weifse Nadeln zurück; dieselben werden abfiltriert, mit heifsem Wasser gewaschen, getrocknet und aus einem Alkohol-Toluolgemisch umkristallisiert. Sie sind rein weifs und zeigen nach dem Umlösen den Schmelzpunkt des Dibromtolidins. Aus dem tiefroten Filtrat scheiden sich beim Erkalten schön rote Nadeln ab, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden. Eine Kaliumbestimmung ergab, dafs in ihnen das Kalisalz der Chloranilsäure vorliegt:

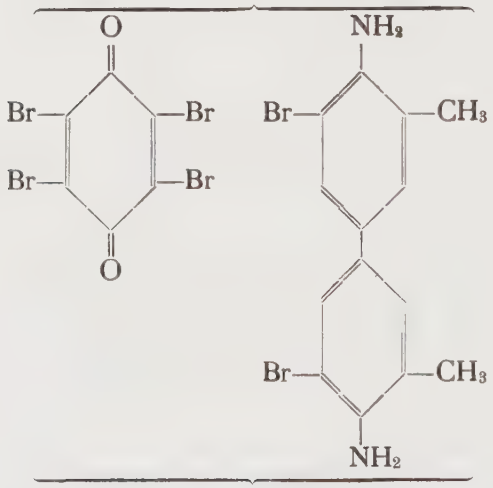


0,2634 g gaben 0,1493 K_2SO_4.

Ber. für $C_6O_4Cl_2K_2 + H_2O$:	Gef.:
K 25,74	25,43.

Das Additionsprodukt von Chloranil an Dibromtolidin ist gegen Oxydationsmittel beständig. So bleibt es durch Hypochlorit in salzsaurer Suspension unverändert, auch Bichromat wirkt selbst in der Wärme nicht ein.

Bromanil + Dibromtolidin.

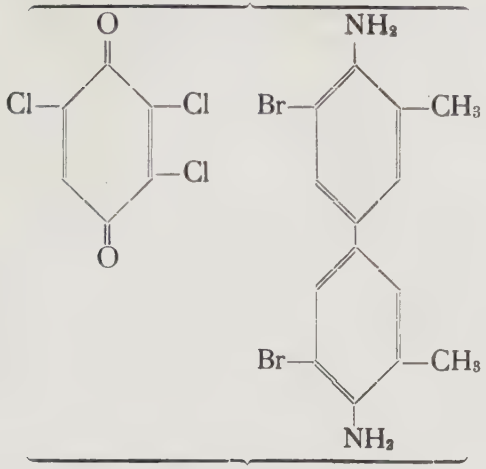


Molekulare Mengen der Komponenten (1 g Dibromtolidin, 1,2 g Bromanil) in heifser toluolischer Lösung (30 ccm) zusammengebracht, geben eine tiefschwarzgrüne Lösung, aus der beim Abkühlen das Additionsprodukt in prächtig glänzenden schwarzen Nadeln ausfällt. Es gleicht im Verhalten völlig der Verbindung von Dibromtolidin mit Chloranil. Sein Zersetzungspunkt liegt bei ungefähr 190°, doch beginnt es schon bei etwa 181° zu sintern. Überhaupt sind die Schmelzpunkte der Chinondiamine wenig charakteristisch.

0,1086 g gaben 0,1539 AgBr.

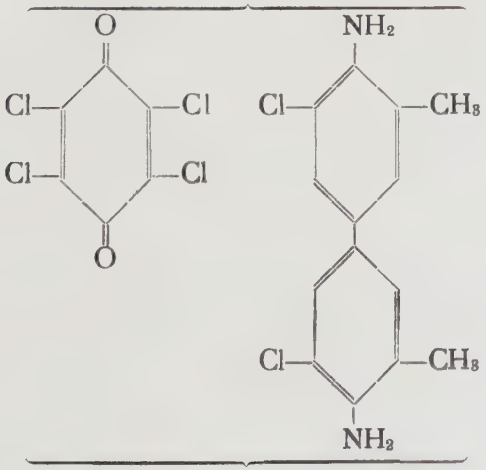
Ber. für $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_6$:	Gef.:
Br 60,45	60,30.

Trichlorchinon + Dibromtolidin



gleicht in Bildungsweise (1 g Dibromtolidin und 0,6 g Trichlorchinon gelöst in 30 ccm Toluol), Aussehen und Verhalten ganz den schon beschriebenen Chinondiaminen. Wie zu erwarten stand, liefert es bei der Spaltung mit Kalilauge die gleichen Spaltstücke wie das Chinondiamin aus Chloranil und Dibromtolidin, da Trichlorchinon selbst ebenfalls mit Kalilauge in Chloranilsäure übergeführt wird.

Chloranil + Dichlortolidin.



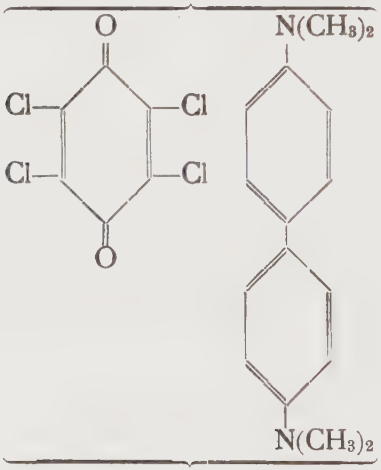
Die Darstellung, das Verhalten und das Aussehen dieses Körpers entsprechen völlig den anderen Verbindungen der Klasse.

Das Dichlortolidinchlorhydrat reagiert mit Chloranil beachtenswerterweise nicht; in Eisessiglösung aber tritt auf Zusatz von Natriumacetat die Reaktion ein. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 180 und 186°.

0,0991 g gaben 0,1620 AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_6$:	Gef.:
Cl 40,42	40,44.

Chloranil + Tetramethylbenzidin.



Die heifse toluolische Lösung molekularer Mengen von Chloranil und Tetramethylbenzidin scheidet beim Erkalten Gemische von Chinondiamin und Tetramethylbenzidin ab, welch letzteres in Toluol viel weniger löslich ist als Chloranil. Man kristallisiert infolgedessen zweckmäfsig das Chinondiamin nochmals aus einer kaltgesättigten toluolischen Chloranillösung um. Beim Erkalten der Lösung erhält man dann das Chinondiamin in violettschwarzen, zu Knollen vereinigten sechsseitigen Blättchen.

0,1816 g gaben 9,8 ccm N (17° und 715 mm).

Ber. für $C_{22}H_{20}O_2N_2Cl_4$:	Gef.:
N 5,76	5,88.

Die entsprechende Verbindung von Tetramethylbenzidin mit Bromanil gleicht vollkommen der obigen.

0,4494 g gaben 18,3 ccm N (21° und 716 mm).

Ber. für $C_{22}H_{20}O_2N_2Br_4$:	Gef.:
N 4,22	4,36.

Auch Trichlorchinon lagert sich mit Tetramethylbenzidin zu einer ganz ähnlichen Verbindung zusammen.

Sonstige Chinondiamine.

Chloranil, Bromanil und Trichlorchinon geben mit o-Dianisidin, p,p'-Diamidofluoren, nicht aber mit Benzidin-o-Dicarbonsäure Chinondiamine, die sich nur durch geringere Beständigkeit von den bisher beschriebenen unterscheiden.

Auch aus Benzidin und o-Tolidin sind Chinondiamine erhältlich. Gießt man die Lösung von 2 g Benzidin in 40 ccm Benzol heiß in die Lösung von 4 g Chloranil in 100 ccm Benzol, so färbt sich die Mischung grün und scheidet beim raschen Erkalten ein dunkles Produkt in stechapfelförmigen Kristallaggregaten ab. Schon beim Waschen mit Äther tritt teilweise Dissoziation ein. Auf eine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

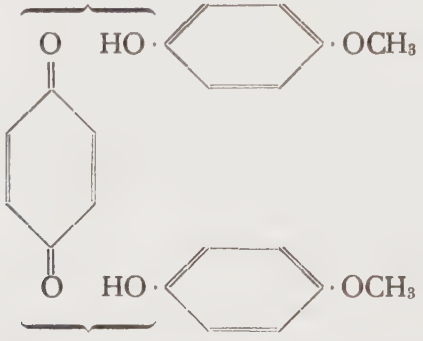
Wenn man konzentrierte benzolische Lösungen von Benzidin oder o-Tolidin und Chinon in der Wärme vermischt, so werden sie tiefviolett und scheiden allmählich grasgrüne Blätter neben sonstigen Kristallen ab. o-Dianisidin gibt mit Chinon unter diesen Umständen beim Eindunsten große schwarze Blätter, die in der Durchsicht lichtviolett erscheinen. Dibromtolidin gibt dagegen mit Chinon kein faßbares Anlagerungsprodukt. In Toluol zusammengebracht erzeugen die beiden Körper nur eine schön rote Lösung. Tetrabrombenzidin reagiert unter diesen Umständen überhaupt nicht, m-Tolidin gibt weder mit Chinon noch mit Chloranil ein faßbares Produkt.

Außer den Halogenchinonen wurden alkylierte Chinone auf ihr Verhalten gegen aromatische Diamine geprüft. Toluchinon, Thymochinon und Xylochinon gaben mit Dibromtolidin in Toluollösung nur rote Färbungen, mit den anderen oben genannten Diaminen traten diese Chinone überhaupt nicht in Reaktion.

Dagegen lieferte Dichlorthymochinon mit p-Phenylendiamin, Benzidin, o-Tolidin und Tetramethylbenzidin grüne bis schwarzgrüne Lösungen, aus denen sich aber Additionsprodukte in fester Form nicht abscheiden ließen.

3. Chinhydronester.

Während Hydrochinonmonomethyläther mit Chinon sehr leicht zusammentritt unter Bildung einer dem gewöhnlichen Chinhydron im Aussehen, dem Phenochinon in der Zusammensetzung entsprechenden Verbindung[79]),



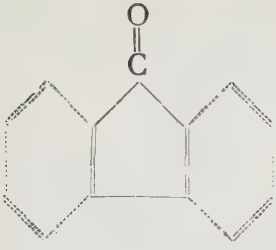
soll nach Wichelhaus[80]) Dimethyl- und Diäthylhydrochinonäther ohne alle Einwirkung auf Chinon sein. Diese Behauptung, aus der Wichelhaus theoretische Schlüsse zog, stimmt nicht für alle Versuchsbedingungen. Schmilzt man nämlich im Röhrchen Chinon und Hydrochinondimethyläther ohne Lösungsmittel im Wasserbad zusammen, so tritt starke Farbvertiefung auf, indem die Schmelze braunrot wird. Wendet man an Stelle des gewöhnlichen Chinons Chloranil an, so wird unter denselben Verhältnissen eine dunkle, tiefviolettblaue Schmelze erhalten. Beim Erkalten erstarren diese Schmelzen und verlieren dabei mit einem Ruck die Farbe. Wie man unter dem Mikroskop erkennen kann, erhält man dabei die Bestandteile unverändert wieder zurück. Zweifellos sind in den gefärbten Schmelzen Chinhydrone vorhanden, die aber so labil sind, daſs sie bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfallen.

4. Additionsprodukte von p-Diaminen an Fluorenon.

Man kann das Fluorenon gewissermaſsen als ein Halbchinon betrachten, wie das aus folgendem Strukturbild, in welchem ein Teil der Bindungen besonders markiert ist, ersichtlich wird:

---

79) O. Hesse, Ann. 200, 255.
80) Wichelhaus, Ber. 12, 1503.



Überraschenderweise besteht zwischen den Chinonen und dem Fluorenon im Verhalten gegenüber aromatischen p-Diaminen tatsächlich eine dieser Ähnlichkeit in der Formel entsprechende Analogie. Das Fluorenon liefert nämlich mit aromatischen Diaminen (p-Phenylendiamin und Benzidin) Anlagerungsprodukte, welche den Chinondiaminen ähnlich sind. Wie diese weisen sie gegenüber den Komponenten, aus denen sie gebildet sind, Farbvertiefung auf; auch dissoziieren sie ebenso leicht wie die Chinondiamine; endlich besteht auch in der Zusammensetzung eine gewisse Analogie; sie enthalten nämlich auf 1 Mol. Diamin 2 Mol. Fluorenon, also sozusagen 2 Mol. eines halben Chinons, während ja auch in den von mir untersuchten Chinondiaminen das Verhältnis Chinon: Diamin = 1:1 als Regel gefunden wurde.

Fluorenon + p-Phenylendiamin.

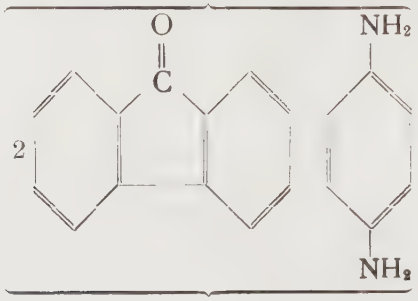
Trägt man in eine heifse konzentrierte Lösung von Fluorenon in Alkohol p-Phenylendiamin ein, so erhält man beim Erkalten ein Additionsprodukt in Form ziegelroter Nädelchen. Zur Reindarstellung der Verbindung verfährt man am besten so, dafs man absoluten Alkohol mit Fluorenon kalt sättigt und in dieser Lösung berechnete Mengen der Addenden (2 Mol. Fluorenon: 1 Mol. Phenylendiamin) heifs löst. Das rote Anlagerungsprodukt, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit ausscheidet, wird von organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol usw.) sofort in die Komponenten gespalten.

0,1796 g gaben 10,8 ccm N (11° und 707 mm).

Ber. für $C_{32}H_{24}O_2N_2$:	Gef.:
N 5,98	6,66.

Der Überschufs an Stickstoff erklärt sich daraus, dafs die Analysensubstanz wegen ihrer leichten Dissoziierbarkeit nicht ausgewaschen werden konnte.

Dem Additionsprodukt kommt somit nachstehende Formel zu:



Fluorenon + Benzidin.

$$2C_{13}H_8O + C_{12}H_8(NH_2)_2.$$

Viel beständiger als die im Vorausgehenden beschriebene Verbindung ist das entsprechende Benzidinadditionsprodukt. Man löst zur Darstellung desselben gleiche Gewichtsteile Fluorenon und Benzidin in heifsem Alkohol und läfst die filtrierte Lösung erkalten. Hiebei scheiden sich massenhaft leuchtend gelbe Prismen und dünne Blätter aus, die bei 126—127° schmelzen. Dieselben können mit wenig Alkohol ausgewaschen werden, ohne dafs dabei merkliche Dissoziation eintritt.

0,1246 g gaben 6,0 ccm N (18° und 717 mm).

Ber. für $C_{38}H_{28}O_2N_2$:	Gef.:
N 5,14	5,24.

Das beim Fluorenon beobachtete Vermögen, aromatische p-Diamine anzulagern, ist nicht allgemein den aromatischen Ketonen eigen. Die von mir darauf untersuchten Verbindungen Benzophenon, Benzoin, Benzil, Dibenzalaceton, Anthrachinon, Phenanthrenchinon und β-Nathtochinon gaben keine derartigen Additionsprodukte.

Zur Konstitutionsfrage der chinhydronartigen Verbindungen.

Theoretische Betrachtungen über die Chinhydrone und chinhydronartigen Verbindungen haben sich mit einer der interessantesten Fragen, welche die Chemie überhaupt bietet, nämlich mit der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Farbe der Körper zu befassen. Da die Anschauungen über die Konstitution

der Chinhydrone noch immer auseinandergehen, so erscheint es angezeigt, auf Grund des im Vorausgehenden gebrachten neuen Materials diesem Problem ebenfalls näher zu treten und einerseits zu den bisher geäufserten Anschauungen Stellung zu nehmen, andererseits selbst aus dem neuen Material neue Schlüsse zu ziehen.

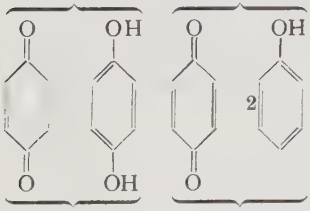
Vier charakteristische Eigenschaften sind allen chinhydronartigen Verbindungen[81]) gemeinsam:

1. Die Bildungsweise durch einfache Addition der Komponenten,
2. die Zusammensetzung aus einem chinoiden und einem benzoiden Teil,
3. die tiefe Färbung,
4. die leichte Spaltbarkeit in die Komponenten[82]).

Solche weitgehende Analogien in der Natur der Verbindungen müssen in der Konstitution begründet sein und deshalb auch in den Strukturformeln zum Ausdruck kommen. Diesen Standpunkt hat bereits Kehrmann[83]) vertreten, die folgenden Ausführungen werden der Forderung nach einheitlicher Auffassung aller chinhydronartigen Verbindungen Rechnung tragen.

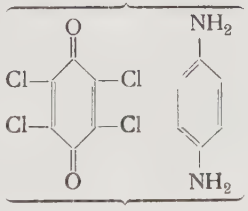
---

81) Hierher gehören auch einige bis jetzt nicht genannte Verbindungstypen, nämlich die Phenochinone und die Additionsprodukte aus aromatischen Aminen und Chinonen, welche den Chinondiaminen ebenso entsprechen, wie die Phenochinone den Chinhydronen:

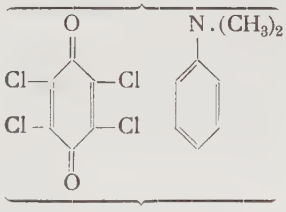


Chinhydron

Phenochinon



Chinondiamin



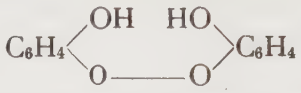
Chinonmonamin
(Das einfachste Chinonmonamin scheint nicht existenzfähig zu sein.)

Literatur über die Chinonmonamine: Hebebrand, Ber. 15, 1973; Niemeyer, Ann. 228, 322; Jackson und Clarke, Ber 37, 176; Torrey und Hunter, Ber. 38, 555 und C. Bl. 1905, I, 735; Fecht, Ber. 41, 2985. — Auch die Thiophenochinone (Tröger und Eckert, J. f. pr. Ch. [2] 53, 4821, Posner, Ann. 336, 85) sind zu den chinhydronartigen Substanzen zu rechnen.

82) Torrey und Hardenbergh, Amer. chem. Journ. 33, 167; C. Bl. 1905, I, 869.

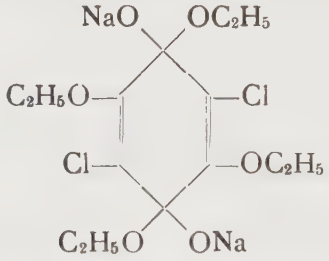
83) Ber. 41, 2343.

Die erste Strukturformel für das Chinhydron stellte Gräbe[84]) im Jahre 1868 auf:

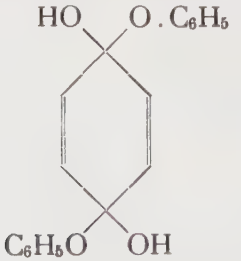


Dieser Versuch einer strukturchemischen Formulierung rührt aus einer Zeit her, in welcher wesentliche Eigenschaften der Chinhydrone noch nicht bekannt waren. Da die Formel bereits von anderer Seite[85]) widerlegt ist und heute wohl überhaupt keinen Anhänger mehr hat, erübrigt sich ihre kritische Besprechung.

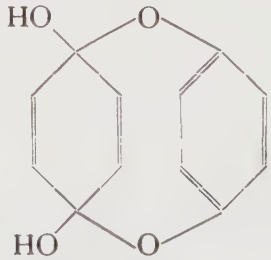
Eine andere Formulierung wurde später von Jackson und Oenslager[86]) zur Diskussion gestellt. Jackson und Grindley[87]) hatten ein Anlagerungsprodukt von je 2 Mol. Natriumäthylat an je 1 Mol. Dichlordiäthoxychinon erhalten von der Struktur:



und derartige Körper als Hemiacetale bezeichnet. Die Analogie in der Zusammensetzung des freien Hemiacetals und des Phenochinons veranlafste nun Jackson und Oenslager zu der Annahme, dafs es sich beim Phenochinon und Chinhydron um einfache Addition der Phenole an die Ketogruppen des Chinons handle, wodurch hemiacetalartige Körper entstehen würden:



Phenochinon.



Chinhydron.

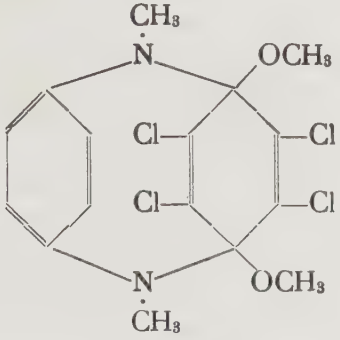
84) Ann. 146, 36.

85) Hesse, Ann. 200, 250.

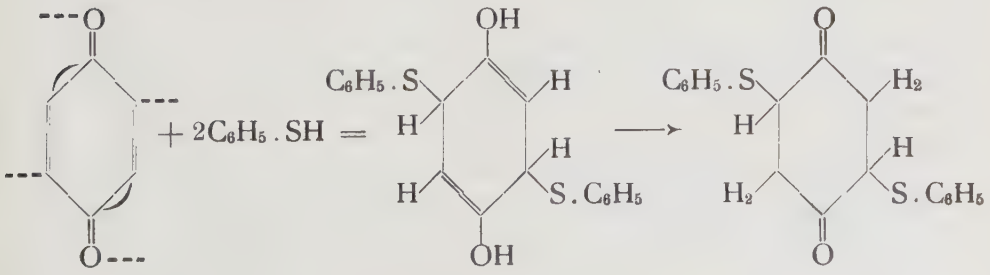
86) Ber. 28, 1614; Amer. chem. Journ. 18, 1; C. Bl. 1896, I, 476.

87) Amer. chem. Journ. 17, 579 und 633; C. Bl. 1895, II, 923 u. 1896, I, 32.

Gegen eine derartige Formulierung ist bereits wiederholt Widerspruch erhoben worden, insbesondere mit der Begründung, daſs das Chinhydron als Hemiacetal farblos sein müſste. Von diesem gewichtigen Einwand ganz abgesehen, zeigt die Unmöglichkeit, das Chinondiamin aus Tetramethyl-p-Phenylendiamin und Chloranil analog sinngemäſs zu formulieren, die Unzulänglichkeit des Strukturbildes:

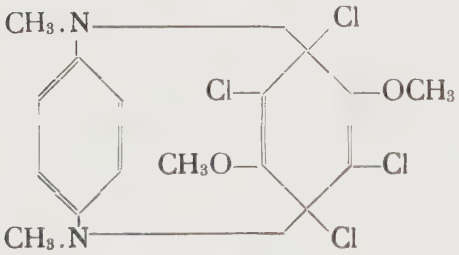


1904 stellte Posner[88]) auf Grund der Thieleschen Theorie von den Partialvalenzen[89]) eine neue Formel für die Körperklasse auf. Er ging dabei vom Thiophenochinon, dem Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Thiophenol an 1 Mol. Chinon aus, das, wie er eingehend zeigte, insbesondere auf Grund seiner intensiven dunklen Bronzefarbe, seiner Dissoziationsfähigkeit in Lösungsmitteln und seiner Fähigkeit, tiefblaue Alkalisalze zu bilden, ein vollständiges Analogon des Phenochinons ist. Er sieht im Chinon zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen und nimmt an, daſs jedes von ihnen an den Endpunkten zur Addition befähigt ist. Die durch solche Addition zunächst entstehende Enolverbindung geht dann seiner Auffassung nach in die Ketoform über:

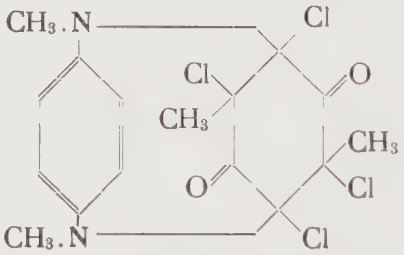


88) Ann. 336, 85.
89) Ann. 306, 132.

Für diese Anschauung glaubte Posner dadurch den Beweis zu erbringen, dafs er zeigte, wie das Thiophenochinon durch Oxydation unter Wegnahme von vier Atomen Wasserstoff in das 3,6-Dithiophenylchinon übergeführt wird, welches die Thiophenylgruppen an den Stellen trägt, wo sie nach seiner Annahme im Thiophenochinon stehen sollen. Tatsächlich klärt aber der Verlauf dieser Oxydation die Art der ursprünglichen Bindung im Thiophenochinon nicht auf[90]); denn durch nichts ist bewiesen, dafs im Thiophenochinon das Thiophenol und das Chinon überhaupt durch normale Valenzbindung verknüpft sind. Auch wird durch die Posnersche Formulierung die Farbe des Thiophenochinons ebensowenig erklärt, wie an Hand der Jacksonschen Formel; als Derivat des Diketohexamethylens müfste es farblos sein. Davon, wie von einigen anderen Einwänden ganz abgesehen, läfst sich mit der Posnerschen Formulierung kein annehmbares Strukturbild des Chinondiamins aus Chloranil und Tetramethyl-p-Phenylendiamin (bzw. Tetramethylbenzidin) geben, was zur unbedingten Ablehnung dieser Anschauung zwingt; denn Formeln wie



Enolform



Ketoform

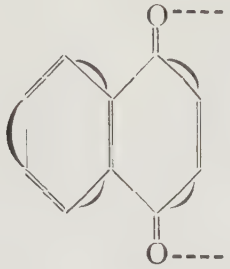
brauchen wohl überhaupt nicht diskutiert zu werden.

Posners Grundidee, zur Erklärung der Chinhydrone die Partialvalenzen heranzuziehen, wurde in neuerer Zeit auch von einigen anderen Forschern, allerdings von ganz anderen Gesichtspunkten aus, benutzt, um ein Formelbild für diese Körper zu gewinnen.

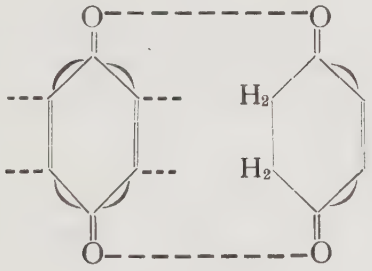
Urban[91]) stiefs bei dem Versuch, das von ihm dargestellte Chinhydron aus Hydrochinon und α-Naphtochinon nach Posner

90) Michael, J. f. pr. Ch. [2] 79, 433.
91) M. 28, 299.

zu formulieren, auf Schwierigkeiten, da das α-Naphtochinon nur zwei freie Partialvalenzen (an den Ketonsauerstoffen) besitzt:



Er erweiterte infolgedessen den Begriff „Partialvalenz" durch die Annahme, dafs im Gegensatz zu anderen Additionsvorgängen, bei welchen die zuerst durch Partialvalenzen intermediär vereinigten Addenden unter Umlagerung des Systems mit normalen Valenzen gebunden werden, bei den Chinhydronen die lockere Bindung mittels Partialvalenzen eine dauernde[92]) sei und formulierte:



Mit vollem Recht wies Willstätter[93]) darauf hin, dafs diese Formel im Widerspruch zum Salzbildungsvermögen der Chinhydrone steht. Die hiedurch bereits nachgewiesene Unrichtigkeit der besprochenen Strukturformel[94]) zeigt sich ganz besonders deutlich, wenn man wie in den vorhergegangenen Fällen den Versuch macht,

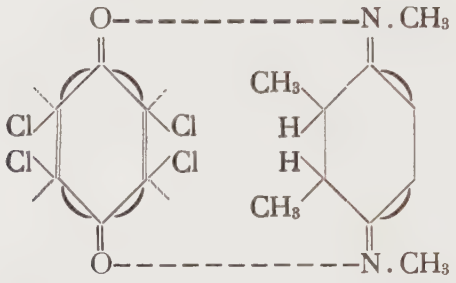
---

92) Thiele selbst hält es nicht für ausgeschlossen, dafs „vielleicht auch Verbindungen existieren können, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch die Partialvalenzen ungesättigter Komplexe aufrecht erhalten wird".

93) Ber. 41, 1464.

94) Siegmund (M. 29, 1103) erhielt bei Fortsetzung der Versuche Urbans ein Chinonbrenzkatechin (1 Mol. Chinon — 2 Mol. Brenzkatechin), für

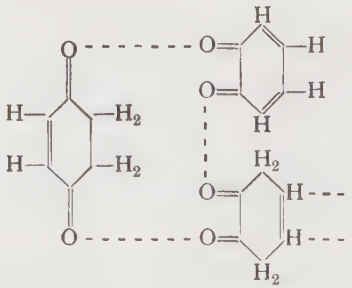
sie auf das Chinondiamin aus Chloranil und Tetramethyl-p-Phenylendiamin zu übertragen:



Viel besser als die bisher besprochenen Strukturbilder scheint mir eine Konstitutionserklärung der Chinhydrone, die von Willstätter und Piccard[95]) gegeben wurde, den Tatsachen Rechnung zu tragen. Die genannten Forscher sehen wie Urban die Ursachen, welche das Zusammenhalten von Chinon und Hydrochinon im Chinhydron veranlassen, in den Partialvalenzen und zwar nehmen sie an, dafs die Chinone ihre starke Residualaffinität hauptsächlich an den beiden Sauerstoffatomen, die Phenole an den Hydroxylgruppen betätigen. Ihr Strukturbild für das Phenochinon und das Chinhydron ist dementsprechend:

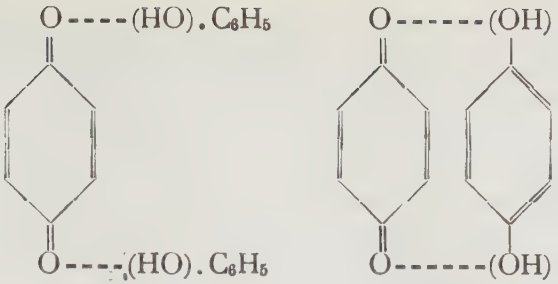
---

das er in Anlehnung an die Urbansche Formulierung nachstehende Strukturformel aufstellte:



Er scheint übersehen zu haben, dafs die Verbindung nach Zusammensetzung und Eigenschaften ein normales „Phenochinon", nicht aber ein eigentliches Chinhydron vom Typus des Benzochinhydrons ist und dafs ihre Formulierung deshalb unbedingt analog der des Phenochinons zu geschehen hat.

95) Ber. 41, 1463; vergl. a. Parnas, Dissertation, München 1907.



Phenochinon Chinhydron

Zugegeben werden mufs ohne weiteres, dafs sich mit diesen Formeln die Dissoziationserscheinungen bei den chinhydronartigen Körpern ohne Schwierigkeit erklären lassen. Was mir aber an der Erklärung der Chinhydrone mit Partialvalenzen prinzipiell bedenklich erscheint, soll im folgenden ausgeführt werden:

Im Chinondiamin aus Chinon und p-Phenylendiamin[96]), dem Monamin aus Chinon und o-Nitranilin[97]) und in einer Reihe von teilchinoiden Imoniumsalzen[98]) liegen Fälle vor, in welchen das zahlenmäfsige Verhältnis der zum Komplex vereinigten Addenden viel komplizierter ist als bei den von Willstätter und Piccard formulierten einfachen Beispielen. Um für diese Verbindungen, z. B. für das genannte Chinondiamin, in welchen die Komponenten im Verhältnis 2:5 (nämlich 5 Mol. Chinon : 2 Mol. Diamin) enthalten sind, eine analoge Strukturformel zu konstruieren, wäre es nötig, die Hypothese aufzustellen, dafs Partialvalenzen teilbare Kräfte sind, eine Hypothese, welche eine ganz wesentliche Erweiterung des Begriffs „Partialvalenz" bedeuten würde.

Zur Annahme einer solchen Hilfshypothese wird man sich aber um so weniger verstehen können, als auch sie noch nicht genügt, alle Verhältnisse bei den Chinhydronen zu deuten.

Aufser dem Chinon liefern nämlich auch das Monochlor- und Dichlorchinon mit den zugehörigen Hydrochinonen beständige Chinhydrone[99]). Das Chinhydron aus Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon[100]) ist schon so labil, dafs es in Berührung mit organischen

---

96) Siehe S. 49 dieser Abhandlung.
97) Hebebrand, Ber. 15, 1976.
98) Willstätter und Piccard, Ber. 41, 1463 und 3250.
99) Gräbe, Ann. 146, 36; Städeler, Ann. 69, 308 und 314.
100) Gräbe, Ann. 146, 27.

Lösungsmitteln sofort zerfällt. Chloranil und Tetrachlorhydrochinon sind überhaupt nicht imstande, zusammen ein Chinhydron zu bilden. Ein Thymochinhydron[101]) existiert, nicht dagegen Xylochinhydron[102]), aber wieder Oxyisoxylochinhydron[103]). Chinon gibt mit o-Nitranilin und p-Nitranilin, nicht mit der m-Verbindung Additionsprodukte, umgekehrt addieren die Chlorchinone nur m-Nitranilin[104]). Die Chlorchinone bilden mit Leichtigkeit Chinondiamine, die alkylierten Benzochinone dagegen überhaupt nicht. Während also ein Chinondiamin, welches Tolu- oder Thymochinon enthält, nicht existiert, bilden diese beiden Chinone mit ihren Hydrochinen die entsprechenden Chinhydrone[105]). Diese Aufzählung tut wohl zur Genüge dar, dafs der Zusammenhang der Komponenten kaum auf Partialvalenzen, die bei den Chinonen an den Ketosauerstoffen, bei den Iminen am Stickstoff, bei den Phenolen an der Hydroxylgruppe, bei den Aminen am Amidorest bestätigt werden, zurückgeführt werden kann, sondern dafs andere Kräfte als Bindungsursache tätig sein müssen.

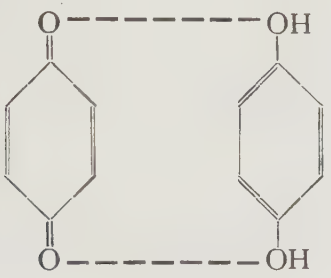
Ferner verdient die von Urban[106]) experimentell bewiesene Beobachtung beachtet zu werden, dafs bei der Chinhydronbildung die Anziehungskraft zwischen Hydrochinon und Benzochinon gröfser ist als zwischen Hydrochinon und α-Naphtochinon, dafs andererseits aber die Affinität des α-Naphtochinons zum α-Hydronaphtochinon gröfser ist als zum Hydrochinon. Auch diese Verhältnisse lassen sich mit der Bindungsweise durch Partialvalenzen kaum erklären.

Der im obigen besprochenen Theorie für die chinhydronartigen Verbindungen im allgemeinen fügten Willstätter und Piccard noch eine Spezialhypothese über die Natur der „Wursterschen Salze“ an. Sie sehen nämlich in den Wursterschen Salzen (als den Vertretern teilweise chinoider Imoniumsalze) zwar strenge Analoga der Chinhydrone bezüglich der Zusammensetzung, nicht aber bezüglich der Konstitution. Zur Begründung ihrer Ansicht führen sie die Tatsache an, dafs Chinhydrone durch Lösungsmittel äufserst leicht

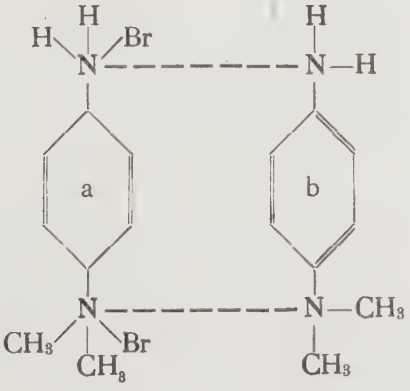
---

101) Liebermann, Ber. 10, 1614, Ber. 18, 3196.
102) Nietzki, Ann. 215, 170.
103) Fittig und Siepermann, Ann. 180, 41.
104) Hebebrand, Ber. 15, 1974; Niemeyer, Ann. 228, 322.
105) Nietzki, Ber. 10, 834 und 2003, Ann. 215, 160; Liebermann, Ber. 10, 1614, Ber. 18, 3196.
106) M. 28. 315.

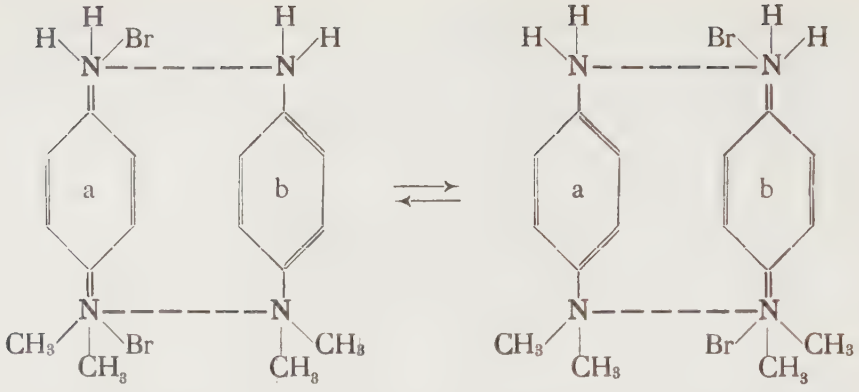
zerlegt werden, dafs dagegen die Wursterschen Salze in wäfsriger Lösung nicht merklich dissoziiert sind. Diesen Unterschied versuchen sie durch die Annahme zu erklären, dafs das Chinhydronmolekül ein stabil einseitig chinoides Gebilde ist, für das die Formel



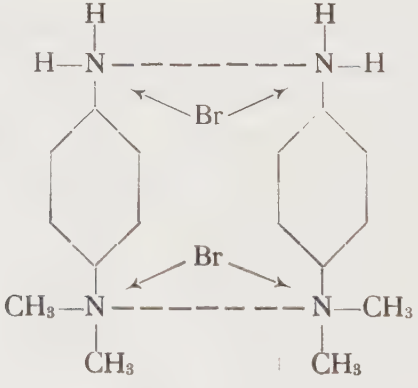
keiner weiteren Interpretation bedarf. Dagegen soll nach diesen Autoren in den Molekülen der Wursterschen Salze ein „dynamisches Gleichgewicht" bestehen in der Weise, dafs z. B. in der Verbindung



nicht der Kern a ständig chinoid, der Kern b ständig benzoid ist, sondern dafs durch beständige Wanderung des Broms ein homogener Zustand im Molekül eintritt, wie sich das wohl ausdrücken läfst durch die Formulierung:



Zu einem noch einfacheren Bild kommt man, wenn man die durch v. Baeyer[107]) für die Triphenylmethanfarbstoffe vorgeschlagene Formulierungsart übernimmt:



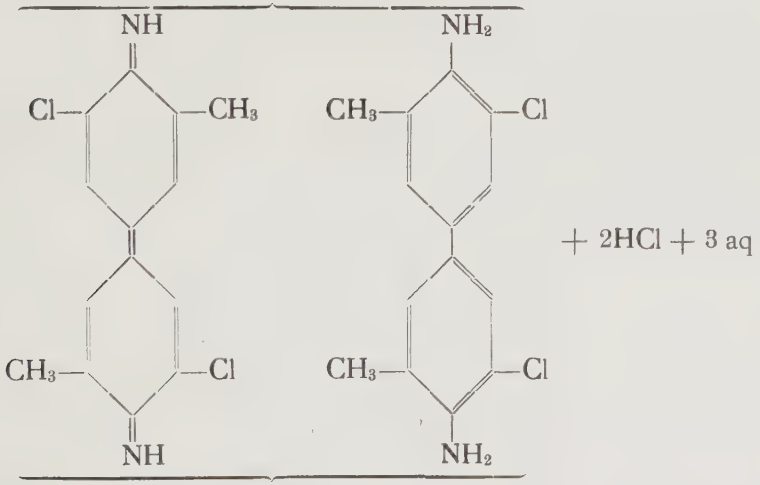
Derartige Verbindungen, in denen durch Oszillationen ein Zustandsausgleich innerhalb des Molekularkomplexes eintreten soll, nennen Willstätter und Piccard „merichinoid".

Kehrmann[108]) hat gegen die Annahme eines konstitutionellen Unterschieds zwischen den Wursterschen Salzen und den eigentlichen Chinhydronen bereits Stellung genommen. Nach seiner Auffassung handelt es sich bei den Verschiedenheiten in der Neigung zur Dissoziation der chinhydronartigen Körper nicht um Unterschiede

---

107) Ann. 354, 163.
108) Ber. 41, 2342.

der Art, sondern des Grades, die daher kommt, dafs sich die wirksamen Affinitätskräfte in den einzelnen Fällen mit verschiedener Stärke betätigen. Die Beobachtungen, die ich an den von mir gefundenen teilchinoiden Imoniumsalzen machte, geben dieser Anschauung vollkommen recht. Dafs die von mir untersuchten gefärbten Oxydationsprodukte der Benzidinbasen (S. 32) den Wursterschen Salzen konstitutionell analog sind, kann nicht bezweifelt werden, also müfsten sie auch „merichinoid" sein, d. h. in Lösung nicht merklich dissoziieren. Dieser einzige prinzipielle Unterschied, den Willstätter und Piccard zwischen den Wursterschen Salzen und den eigentlichen Chinhydronen konstatieren konnten, tritt bei den von mir untersuchten teilchinoiden Imoniumsalzen in viel geringerem Grade in Erscheinung als bei den von Willstätter und Piccard beschriebenen Verbindungen. Das teilchinoide o,o'-Dichlorditoluchinondiimoniumchlorid



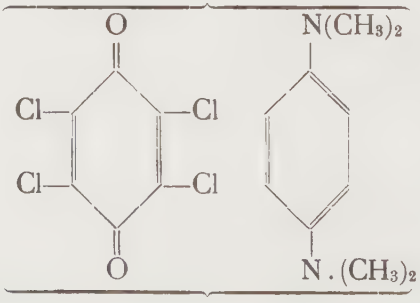
ist nämlich in seiner Lösung in wäfsrigem Alkohol nahezu vollkommen dissoziiert, und ich fand, dafs der Grad der Neigung zur Dissoziation bei meinen Verbindungen lediglich von der Stärke der basischen Eigenschaft der zum Komplex vereinigten Imine und Amine abhängt. Die folgende Nebeneinanderstellung legt dies dar:

1. Halbchinoides Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimoniumchlorid (die sogenannte Lauthsche Verbindung) ist mit intensiv grüner Farbe in Wasser und Alkohol löslich; merkliche Dissoziation **tritt nicht ein.**

2. Halbchinoides Ditoluchinondiimoniumchlorid löst sich in Wasser mit violetter Farbe, bei Zusatz von viel Wasser tritt Umschlag nach Grün ein. Die Lösung in viel Wasser enthält die Substanz also teilweise dissoziiert.
3. Halbchinoides Dichlorditoluchinondiimoniumchlorid löst sich in Alkohol blaugrün, bei Zusatz von mehr Lösungsmittel schlägt die Farbe sehr leicht nach Gelb um. Es tritt also leicht vollkommene Dissoziation ein.

Mit der vom Tetramethylbenzidin zum Dichlor-o-Tolidin fallenden Basizität steigt also die Neigung der teilchinoiden Additionsprodukte zur Dissoziation. Tetrabrombenzidin, das nahezu keine Basizität mehr zeigt, ist nach meinen Erfahrungen zur Bildung einer teilchinoiden Verbindung überhaupt nicht befähigt.

Nun ist freilich von dem leichtest dissoziierenden halbchinoiden Dichlorditoluchinondiimoniumchlorid zu den eigentlichen Chinhydronen im Grad der Neigung zur Dissoziation noch ein verhältnismäfsig grofser Sprung[109]). Nachdem aber jetzt die zwischen den eigentlichen Chinhydronen und den teilchinoiden Imoniumsalzen stehende Gruppe der Chinondiamine näher bekannt ist, kann man diese zum Vergleich heranziehen. Bei den Chinondiaminen ist ein verteilt chinoider Zustand, wie ihn Willstätter an den Wursterschen Salzen definiert hat, ausgeschlossen. Denn es kann z. B. die Verbindung:



unmöglich als merichinoid aufgefafst werden. Nun stehen sich aber das halbchinoide Dichlorditoluchinondiimoniumchlorid und das

109) Graduelle Unterschiede in der Dissoziationsneigung sind übrigens auch für die eigentlichen Chinhydrone festgestellt. So fand man, dafs sich Benzochinhydron in warmem Wasser mit roter Farbe, also jedenfalls nicht unter vollkommener Dissoziation, löst (Urban, M. 28, 315); das Toluchinhydron dagegen dissoziiert nach Nietzki (Ber. 10, 834 und 2003) mit Wasser vollständig.

Chinondiamin aus Chloranil und Dichlortolidin im Grade ihrer Dissoziationsfähigkeit sehr nahe. Das letztere geht in warmes Benzol unter Bildung einer schwärzlich blaugrünen Lösung, die sich bei stärkerem Erhitzen nahezu vollkommen entfärbt, beim Erkalten aber die schwarzen Kristalle unverändert wieder abscheidet. Ganz analog verhält sich das genannte halbchinoide Salz. Es löst sich in wäfsrigem Alkohol bei schwachem Erwärmen schön blaugrün. Erhitzt man die Lösung aber zum Sieden, so wird sie infolge nahezu vollkommener Dissoziation des Komplexes ebenfalls farblos; beim Erkalten tritt wieder Blaufärbung und dann Abscheidung der dunklen Kristalle des ursprünglichen Salzes auf.

Nach all dem besteht also kein prinzipieller Unterschied zwischen den teilchinoiden Imoniumsalzen und den anderen chinhydronartigen Verbindungen, der die Annahme einer wesentlichen konstitutionellen Verschiedenheit rechtfertigen könnte[110]).

In der anorganischen Chemie haben auf dem Gebiete der Molekularverbindungen die Theorien Werners[111]) über die Natur der Valenzen eine Klärung der Verhältnisse gebracht. Er führte den Begriff der „Nebenvalenzen" ein und bezeichnete als solche Affinitätswirkungen, welche die stabile Verkettung von Radikalen, die als selbständige Moleküle beständig sind, vermitteln können. Er schreibt z. B.[112]): „Wenn das an der Valenzbindung Metall-Säure (Me—X) beteiligte Atom Me durch die Verkettung mit anderen Atomen und Gruppen in seinem Affinitätsinhalt schon wesentlich geschwächt ist, so wird es für die Bindung von X nur noch einen geringeren Affinitätsbetrag zur Verfügung haben und infolge davon werden an diesem X gewisse Affinitätsbeträge ungesättigt bleiben. Erreichen diese eine bestimmte Gröfse, so werden sie neue Atombindungen vermitteln, d. h. sich als Nebenvalenzen am Aufbau von Molekülverbindungen beteiligen können."

Eine solche Bindung durch Nebenvalenzen könnte man beispielsweise in manchen teilchinoiden Imoniumsalzen annehmen, die sich ganz gut als eine Art von „anomalen Ammoniumsalzen"[113]) formulieren liefsen:

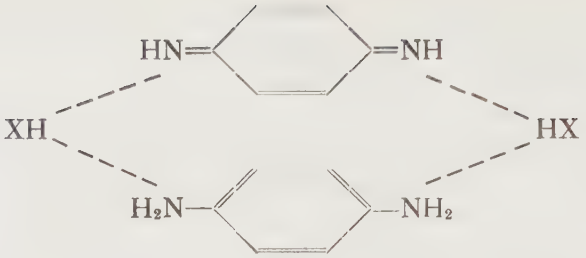
---

110) Vergl. a. Michael, J. f. pr. Ch. [2] 79, 439.

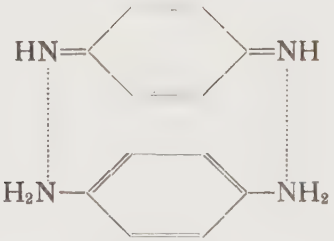
111) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

112) Ibid. 2. Aufl. S. 77.

113) Werner, 2. Aufl. S. 216.



Hier hätte also ein Wasserstoffatom die Rolle der Metallatome in den Metallammoniaken zu übernehmen. Viel weniger annehmbar erscheinen aber Formelbilder anderer chinhydronartiger Verbindungen, so besonders die Formeln für teilchinoide Imoniumbasen, wie sie sich unter Annahme von Nebenvalenzen ergeben würden:



Denn die nach dieser Formel zwischen den beiden N-Atomen anzunehmenden Nebenvalenzen wären ohne Analogie.

Man kann sich bei Berücksichtigung all der Gesichtspunkte, die in den vorausgehenden Ausführungen diskutiert oder nur berührt wurden, wohl kaum der Erkenntnis verschliefsen, dafs sich mit Valenzstrichen brauchbare Strukturformeln für die Chinhydrone überhaupt nicht aufstellen lassen.

Wie die Verhältnisse liegen, sehe ich mich zu der Annahme gezwungen, dafs die Chinhydrone und chinhydronartigen Verbindungen molekulare Anlagerungsprodukte sind, in denen die den Zusammenhalt des Komplexes bewirkenden Kräfte nicht die Affinitätsbetätigung einzelner Atome oder Atomgruppen, sondern der ganzen Moleküle sind[114]).

---

114) Vergl. a. Zincke und Mühlhausen, Ber. 38, 756; Michael, J. f. pr. Ch. [2] 79, 440.

Die Ursache für die Existenz solcher Kräfte, die ich im Gegensatz zu den normalen Valenzen als „Molekularaffinitäten" bezeichnen möchte, sehe ich in dem allgemeinen ungesättigten Zustand der Addenden. Die Berechtigung, die Existenz solcher Molekularaffinitäten überhaupt anzunehmen, gibt, wie ich glaube, das Bestehen der Kohlenwasserstoffpikrate; nach meinem Dafürhalten wenigstens ist es ausgeschlossen, ein befriedigendes Strukturbild z. B. des Pikrats von Benzol mit normalen Valenzen, Partial- oder Nebenvalenzen zu geben.

Zu einer eingehenden Charakterisierung solcher Molekularaffinitäten ist das bis jetzt vorliegende Material, besonders was die physikalische Seite anlangt, noch unzureichend. Immerhin läfst sich bereits einiges über diese eigenartigen Valenzkräfte aussagen.

Zweifellos stellt eine Molekularaffinität ganz allgemein nur einen sehr geringen, in seiner Gröfse aber stark wechselnden Kraftbetrag vor; dies geht aus der bei Molekularverbindungen stets zu beobachtenden gröfseren oder geringeren Neigung zur Dissoziation hervor. Wie grofs dieses Dissoziationsstreben sein kann (also mit anderen Worten: wie klein die wirksame Molekularaffinität), illustrieren am besten folgende zwei Beispiele: Aus dem Benzolpikrat verflüchtigt sich an der Luft sofort Benzol unter Hinterlassung von Pikrinsäure. Das Chinondiamin aus Chinon und p-Phenylendiamin verliert bei längerem Liegen ebenfalls seine flüchtige Komponente, das Chinon. Die Leichtigkeit der Dissoziation wechselt naturgemäfs mit der Gröfse des in dem Additionsprodukt wirksamen Betrags von Molekularaffinität. Diese Gröfse kann von sehr verschiedenen Faktoren abhängen. Wie Rosenheim und Levy[115]), später Zincke und Mühlhausen[116]) gezeigt haben, vermehren vorhandene Doppelbindungen das Additionsvermögen ungesättigter Verbindungen für Metallhalogenide, ebenso Hydroxylgruppen; dagegen vermindert nach K. H. Meyer[117]) Einführung von Halogen in das Chinon die Basizität desselben und damit die Fähigkeit, mit Metallhalogeniden Farbsalze zu bilden. Andererseits sind nach meinen Erfahrungen gerade die Halogenchinone wieder besonders befähigt, mit Diaminen additionelle Verbindungen zu liefern. Jackson und Oenslager[118])

115) Ber. 37, 3662.
116) Ber. 38, 756.
117) Ber. 41, 2570.
118) Amer. chem. Journ. 18, 1—22; C. Bl. 1896, I, 476.

haben einmal den Satz aufgestellt, dafs sich chinhydronartige Substanzen nur bilden können, wenn ein gewisses Gleichgewicht im negativen Charakter der beiden Komponenten besteht; Fecht[119]) drückt Ähnliches aus, wenn er von der „Differenz der elektrischen Eigenschaften" beider Komponenten spricht. Diese Annahme hat nach Obigem zweifellos ihre Berechtigung, und man kann sagen, dafs zwei Moleküle sich in der Regel nur dann mit Hilfe der Molekularaffinitäten zu einem stabilen Komplex vereinigen können, wenn in dem einen der negative, in dem anderen der positive Charakter überwiegt. So läfst sich einsehen (was bei Annahme einer Bindung durch Partialvalenzen unverständlich bleibt), warum Chloranil mit Tetrachlorhydrochinon kein Chinhydron, wohl aber mit p-Diaminen sehr beständige Chinondiamine liefert. Die Fähigkeit der Chinone, Basen zu addieren, wird verstärkt durch Einführung von Halogen oder Nitrogruppen in den Kern, geschwächt durch Methylgruppen. Andererseits begünstigt die Einführung von Methylgruppen in Chinone das Additionsvermögen gegenüber negativen Addenden (Metallhalogeniden).

Man wird ohne weiteres die Annahme machen dürfen, dafs die Molekularaffinitäten zweier Komponenten sich möglichst vollständig abzusättigen trachten; daraus läfst es sich erklären, dafs die Addenden in der Regel nur in einem Verhältnis zusammentreten. Gewöhnlich scheinen sich die Molekularaffinitäten der Komponenten nahe wie 1:1 oder 2:1 zu verhalten. Doch sind auch Komplexe bekannt, in denen die Komponenten in den Molekularverhältnissen von 2:5, 4:1, 3:1 usw. vereinigt sind. Man darf wohl für diese Fälle den Rückschlufs ziehen, dafs hier die von den Addenden betätigten Molekularaffinitäten zueinander in dem umgekehrten Gröfsenvernis stehen.

Was die Formulierung der chinhydronartigen Verbindungen anlangt, so halte ich für das Zweckmäfsigste, als Formelzeichen für die Molekularaffinitäten, so lange deren Wesen nicht näher aufgeklärt ist, Klammern an Stelle von Valenzstrichen zu verwenden, wie es im Vorhergehenden bereits geschah.

Die interessanteste und am schwierigsten erklärbare Eigenschaft aller Chinhydrone ist ihre tiefe Farbe. Verschiedene Versuche, auf Grund von Strukturbildern die Frage nach der Ursache dieser Farb-

---

119) Ber. 41, 2984.

erscheinung zu beantworten, brauchen deswegen hier nicht erörtert zu werden, weil die Unzulänglichkeit und Unrichtigkeit aller dieser Konstitutionsformeln bereits dargetan wurde. Abgesondert vom Strukturproblem hat Kehrmann[120]) eine Erklärung für die Farbenerscheinungen allein gegeben. Er sucht die Ursache der tiefen Farbe der Chinhydrone nur im gleichzeitigen Vorhandensein von chromophoren und auxochromen Gruppen und vergleicht dabei die chinhydronartigen Verbindungen von Oxychinonen und Aminochinoniminen, welche den Chinonen und Chinoniminen gegenüber auch sehr starke Farbvertiefung aufweisen. Auf Grund seiner Erwägungen kommt also Kehrmann zu dem Schlufs, dafs die Chinhydrone und die Chinhydronsalze Aminochinone und Aminochinonimine in weiterem Sinne sind. Diese Anschauung hat sicherlich manches für sich, sie trifft aber, wie ich glaube, doch nur einen Teil der tatsächlichen Verhältnisse. Wenn man mit Kehrmann das Chinhydron für eine Art Oxychinon ansieht, so hat man doch zu bedenken, dafs in diesem sich Chromophor und Auxochrom in einem durch richtige Valenzbindung festgefügten Molekül befinden, dafs die Chinhydrone aber Auxochrom und Chromophor in zwei verschiedenen nur durch lockere Molekularaffinität vereinigten Komponenten enthalten, was bei der Wichtigkeit, welche die Stellung der auxochromen Gruppen zu den chromophoren ganz allgemein besitzt, doch sehr zu berücksichtigen ist. Meine Anschauung geht dahin, dafs bei der Erklärung der starken Färbungen der chinhydronartigen Verbindungen der eigenartige lockere Bindungszustand, in welchem sich die Komponenten befinden, nicht unbeachtet bleiben darf. Denn sicherlich beeinflufst die besondere Art der Bindung den Molekularzustand, was sich doch recht wohl durch Auftreten von Farbvertiefung geltend machen kann. Eine Bestätigung dieser Ansicht sehe ich in den auffälligen Farbenerscheinungen, welche bei den Additionsprodukten von Metallhalogeniden an Chinone[121]) und bei den Kohlenwasserstoffpikraten zu beobachten sind. Diese Verbindungen scheinen mir mit den Chinhydronen in vollkommener Parallele zu stehen; bei ihnen aber ist eine andere plausible Erklärung der Farbe als durch Annahme einer Farbbeeinflussung durch Molekularbindung schlechterdings unmöglich.

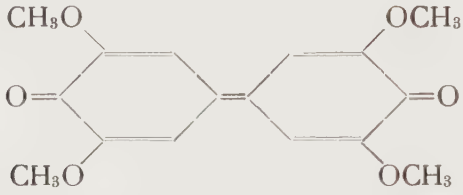
---

120) Ber. 41, 2342.
121) K. H. Meyer, Ber. 41, 2571.

Anhang.

Über das Cörulignon.

Nach den eingehenden Untersuchungen von Liebermann[122]), A. W. Hofmann[123]) und anderen ist das Cörulignon ein Tetramethoxydiphenochinon der Konstitution:



In neuerer Zeit hat nun J. Moir[124]) es für wahrscheinlicher erklärt, dafs das Cörulignon ein Chinhydron ist, da es mit dem Diphenochinhydron mehr Ähnlichkeit zu besitzen scheint als mit dem Diphenochinon. Nun hatte zwar Liebermann bereits seinerzeit durch Wägung des Schwefels, den eine bestimmte Menge Cörulignon bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff abscheidet, den Nachweis geliefert, dafs die Verbindung vollständig chinoid ist. Da diese Methode aber ungewöhnlich und etwas umständlich ist, habe ich gelegentlich der Oxydationswertbestimmungen der Chinhydronsalze auch das Cörulignon neuerdings untersucht. Das Resultat der quantitativ ausgeführten Reduktion mit Zinnchlorür ergab, wie nach der Arbeit Liebermanns zu erwarten war, dafs das Cörulignon zweifellos ein Chinon, kein Chinhydron ist.

Die Reduktion mufs in stark saurer Lösung vorgenommen werden, da sonst eine Zinndoppelverbindung des Hydrocörulignons entsteht, die in Alkohol vollkommen unlöslich ist. (Unterschied von Hydrocörulignon.) Aus der einmal gebildeten Verbindung läfst sich auch durch Kochen mit starker Salzsäure das Zinn nicht mehr entfernen

122) Liebermann, Ann. 169, 221.
123) A. W. Hofmann, Ber. 11, 329.
124) Proc. chem. soc. 22, 110 (1906/07); Ch. C. Bl. 1906, II, 247.

Lebenslauf.

Ich, Angelo Knorr, Sohn des Kaufmanns Franz Knorr, katholischer Konfession, bin am 14. Februar 1882 zu München geboren, besuchte dortselbst das Maximiliansgymnasium, später das Ludwigsgymnasium, woselbst ich am 13. Juli 1901 das Reifezeugnis erwarb. Im Herbst 1901 bezog ich die Ludwig-Maximiliansuniversität in München, wo ich mich bis heute dem Studium der Chemie widmete.